Umwandlungs-geschwindigkeiten und Gleichgewichte der roten und weißen Form des Trichinolylmethans in verschiedenen Lösungs-mitteln

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
Erlangen

Vorgelegt von
Georg Kilian
aus Fürth i. B.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1929

Buchdruckerei J. Bollmann, Zirndorf
1929

Umwandlungsgeschwindigkeiten und Gleichgewichte der roten und weißen Form des Trichinolylmethans in verschiedenen Lösungsmitteln

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
Erlangen

Vorgelegt von

Georg Kilian

aus Fürth i. B.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1929

Buchdruckerei J. Bollmann, Zirndorf
1929

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Reiger.

Referent: Univ.-Prof. Dr. G. Scheibe.

Inhaltsverzeichnis

Seite:

Zusammenfassung VII

I. Theoretischer Teil.

A. Einleitung.

1. Frühere Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen . . 1

2. Gleichgewichtsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln auf optischem Weg 2

B. Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

1. Prüfung der von Preston-Jones angegebenen Geschwindigkeitskonstanten 3

2. Kinetische Messungen mit dem Trichinolylmethan . 4

3. Temperaturabhängigkeit der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten 5

4. Berechnung der Aktivierungswärme in Benzol . . 6

C. Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Gleichgewichtslage

1. Lösungsmitteleinfluß 6

2. Temperatureinfluß; Berechnung der Umwandlungswärme in Benzol 9

D. Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der Absorptionsbanden 10

II. Praktischer Teil.

Seite:

A. Messungen mit dem Kolorimeter von Leiß (nach Bürker) 12

B. Messungen mit dem Spektrograph von Zeiß nach Scheibe 16

C. Messungen mit dem Spektralkolorimeter nach Scheibe 17

D. Messungen mit dem Spektrophotometer nach König-Martens-Grünbaum 20

E. Untersuchte Lösungsmittel:

1. Benzol 26
2. Pyridin 26
3. Chinolin 27
4. Schwefelkohlenstoff 27
5. Methylalkohol 28
6. Aethylalkohol 28
7. Propylalkohol 29
8. Amylalkohol 29

F. Darstellung der roten Form 31

Tabellen . . . . . 35—39

Zusammenfassung

1. Ein Einfluß des Lösungsmittels auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der roten und weißen Form des Trichinolylmethans konnte wegen der starken Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von katalytischen Beeinflussungen nicht einwandfrei festgestellt werden.

2. Soweit die Einstellgeschwindigkeit der Gleichgewichtslösungen verfolgt werden konnte, ergab sich, daß diese den Gesetzen für monomolekulare Reaktionen streng gehorcht. In einigen Fällen konnte auch die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitkonstanten festgestellt werden und die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

3. Für die Gleichgewichtslage zwischen roter und weißer Form des Trichinolylmethans ergab sich eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Dieser Einfluß besteht für Lösungsmittel homologer Reihen (z. B. Alkohole) in einer gleichmäßigen Zunahme der roten Form bei Fortschreiten in der Reihe.

4. Außer vom Lösungsmittel ist die Gleichgewichtslage auch von der Temperatur abhängig. Dabei ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß Temperaturerhöhung bei Benzol und Pyridin eine Verschiebung der Gleichgewichtslage auf die Seite der roten Form bedingt, während bei den Alkoholen eine gerade entgegengesetzte Gleichgewichtsverschiebung festgestellt werden konnte. Die Umwandlungswärme von roter in weiße Form in Lösungen kann also sowohl positiv wie negativ sein.

5. Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Lage der Absorptionsbanden und dem Lösungsmittel konnte wiederum nur für Lösungsmittel homologer Reihen gefunden werden und zwar ergab sich, daß in homologen Reihen mit steigender Molekülgröße des Lösungsmittels eine nach Rot fortschreitende Verschiebung stattfindet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533901_0078

I. Theoretischer Teil.

A. Einleitung.

1. Frühere Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen.

Bei seinen klassischen Arbeiten über den Einfluß von Lösungsmitteln auf den Reaktionsverlauf hat Menschutkin[1]) versucht, Zusammenhänge zwischen der Konstitution des verwendeten Lösungsmittels und der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Die in verschiedenen Lösungsmitteln gemessene Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von quaternären Ammoniumverbindungen aus Alkylhalogeniden und Triäthylamin lieferte ihm Werte, deren gegenseitige Abweichung er in weitgehendem Maße auf den Einfluß der chemischen Bindungen im betreffenden Lösungsmittel zurückführte. Durch spätere Untersuchungen wurden weiterhin gewisse Zusammenhänge zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und physikalischen Eigenschaften des betreffenden Lösungsmittels festgestellt. So soll z. B. die Dielekrizitätskonstante des neutralen Lösungsmittels einen Schluß auf die Geschwindigkeit der in ihm verlaufenden Reaktion zulassen. Poma-Tanzi[2]) haben diese letztere Beziehung an Lösungsmittelgemischen mit Bromäthyl und Dimethylanilin nachgeprüft und sind dabei zu dem Resultat gekommen, daß der Lösungsmitteleinfluß durchaus nicht immer dieser Gesetzmäßigkeit entspricht. In der Arbeit über die Xantogensäure und die Kinetik ihres Zerfalls stellte Halban[3]) ebenfalls fest, daß zwischen der Zerfallsgeschwindigkeit in den einzelnen Lösungsmitteln und deren Dielektrizitätskonstanten keine Beziehung besteht. Bei den von uns ausgeführten Messungen sollte nun ebenfalls neben anderen Bestimmungen ganz allgemein der Einfluß des verwendeten Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Dabei zeigten jedoch die Geschwindigkeitskonstanten in gleichen Lösungsmitteln und bei gleicher Temperatur verschiedentlich derartige Abweichungen, daß keinerlei Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden konnten. Der Grund hiefür wurde in der großen Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von katalytischen Beeinflussungen erkannt. Aehnliche Beobachtungen wurden ja bereits in großer Zahl gemacht. Von neueren Arbeiten sei nur auf die Veröffentlichung von W. Hückel[4])

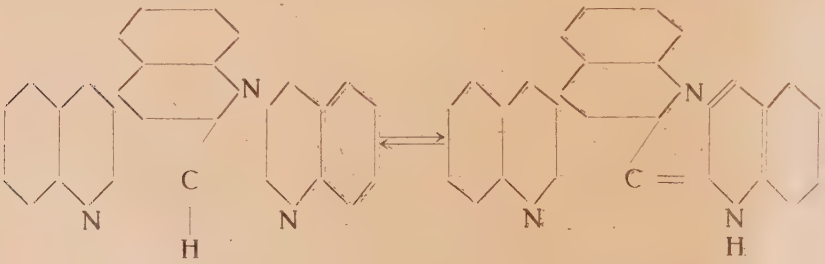
[1]) Menschutkin, Zeitschrift f. phys. Chemie V. 589; VI. 41.
[2]) Poma-Tanzi, Ch. C. Bl. 1912 IIa 663.
[3]) Zeitschrift f. phys. Chemie 82, 325 (1913).
[4]) W. Hückel, Berichte 61. 1517.

über die sterische Hinderung hingewiesen, der ebenfalls Unregelmäßigkeiten, die sich bei kinetischen Messungen ergaben auf nicht genügend große Meßgenauigkeit oder, was wahrscheinlicher erscheint, auf die mangelnde Reinheit der verwendeten Stoffe zurückführt. Auch Halban[3]) wies in der bereits oben zitierten Arbeit darauf hin, daß die Zerfallsgeschwindigkeit der Xantogensäure eine ungewöhnliche Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen des Lösungsmittels aufwies und daß deshalb reproduzierbare Werte nur sehr schwer erhalten werden konnten.

2. Gleichgewichtsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln auf optischem Weg.

Neben der Bestimmung des Einflusses von Lösungsmitteln auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde in der vorliegenden Arbeit auch versucht, die Abhängigkeit eines Gleichgewichtssystems vom Lösungsmittel festzustellen. Auch auf diesem Gebiete wurde bereits eine große Anzahl Versuche ausgeführt. Erwähnt sei hier nur die schon mehrfach untersuchte Keto-Enol Tautomerie des Acetessigesters und des Acetylacetons. Eine der letzten Arbeiten hierüber veröffentlichte P. Großmann[5]), der den Enolgehalt in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmte. Neu bei dieser Arbeit war, daß die Bestimmung der beiden tautomeren Formen nicht auf dem umständlichen analytischen Wege vorgenommen werden mußte. Großmann war es möglich, aus der Höhe der Maxima der Absorptionsbanden im Ultravioletten die Veränderung der Gleichgewichtslage festzustellen. Nach verschiedenen Irrwegen, die zum Teil darin ihren Grund hatten, daß zu Beginn der Arbeit nicht die nötigen Apparaturen zur Verfügung standen, konnten auch wir auf diesem Wege zu recht befriedigenden Resultaten kommen.

Als Gleichgewichtssystem wurde von uns das in zwei tautomeren Formen vorkommende Trichinolylmethan verwendet. Die leicht in reinem Zustand zu erhaltende weiße Form wandelt beim Lösen sich zum Teil in rote Form nach der Gleichung



weiße Form rote Form

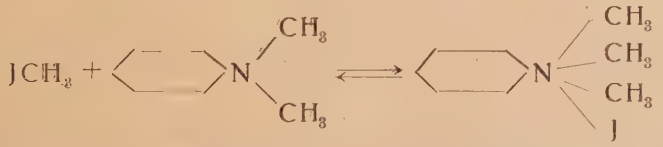
[5]) P. Grossmann, Zeitschr. f. phys. Chemie 109, 305. 1924.

um. Die Umwandlungsgeschwindigkeit gehorcht den Gesetzen für monomolekulare Reaktionen. Wie festgestellt werden konnte, ist die Gleichgewichtslage vom Lösungsmittel abhängig. Die Einstellung des Gleichgewichts wurde, wo dies möglich war, kinetisch verfolgt. Da die zu messenden Absorptionsbanden im Sichtbaren liegen, konnten die bei den Großmann'schen Arbeiten nötigen photographischen Aufnahmen durch bloße Beobachtung mit dem Auge ersetzt werden.

B) Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

1. Prüfung der von Preston-Jones[6]) angegebenen Geschwindigkeitskonstanten.

Um einen Anhaltspunkt über die Reproduzierbarkeit von Geschwindigkeitskonstanten zu bekommen, wurde eine bereits früher ausgeführte kinetische Messung wiederholt. Gewählt wurde hierbei eine von Preston-Jones zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten verwendete Reaktion zwischen Jodmethyl und Dimethylanilin. Wie bekannt bilden diese beiden Komponenten nach der Gleichung



quaternäres Ammoniumjodid. Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt in weitgehendem Maße vom Lösungsmittel und von der Temperatur ab. Die Versuche wurden in absolutem Alkohol als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 25° ausgeführt. Bei der Ausführung der Versuche wurde genau nach den von Preston-Jones in der Originalliteratur angegebenen Vorschriften verfahren; insbesondere wurde darauf geachtet, daß die Versuchstemperatur genau eingehalten wurde. Der verwendete Thermostat gestattet dies auf 0,02° genau. Die auf dieselbe Weise wie in der Originalarbeit berechneten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt. Der von Preston-Jones angegebene Wert für K ist $1.40 \cdot 10^{-1}$, während die von uns gefundenen Werte 8.5 und $7.9 \cdot 10^{-2}$ betragen.

[6]) Journ. Chem. Soc. London 101, 1930—45. 1912.

2. Kinetische Messungen mit dem Trichinolylmethan.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei den folgenden Versuchen darum, festzustellen, welchen Einfluß das verwendete Lösungsmittel auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Trichinolylmethans ausübt. Aus Gründen, auf die später eingegangen werden soll, wurden sämtliche Messungen von der weißen Form ausgehend gemacht. Die genau den Gesetzen für monomolekulare Reaktionen gehorchende Gleichgewichtseinstellungen zwischen weißer und roter Form des Trichinolylmethans wurde durch die Bestimmung der jeweils gebildeten roten Form verfolgt. Dabei war es ohne Bedeutung, daß es nicht gelang, den jeweiligen Absolutgehalt an roter Form in der untersuchten Lösung zu bestimmen. Zur Berechnung der gewünschten Geschwindigkeitskonstante genügte es, eine Größe zu bestimmen, die zum Gehalt an roter Form in einem festen, wenn auch unbekannten Verhältnis steht. Diese Größe stand uns durch die Bestimmung des jeweiligen Extinktionskoeffizienten der untersuchten Lösung zur Verfügung, der proportional mit der Menge der gebildeten roten Form zunimmt. Die Bestimmung der Extinktionskoeffizenten erfolgte mit Hilfe des König-Martens'schen Spektrophotometers. Aus den so bestimmten Extinktionskoeffizenten läßt sich im Verein mit der ebenfalls bekannten dazugehörigen Zeit die Geschwindigkeitskonstante nach der für monomolekulare Reaktionen gültigen Gleichung

$$0.43 \cdot K = \frac{\log k_0 - \log (k_0 - k)}{t}$$

bestimmen.

k_0 bedeutet hier den Extinktionskoeffizienten der Gleichgewichtslösung bei der Versuchstemperatur in dem betreffenden Lösungsmittel. k_0 ist also demnach der Menge der eingewogenen weißen Form proportional, die bei der Gleichgewichtslage vollkommen in rote Form umgewandelt ist. Eine Zusammenfassung der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln gibt Tabelle 3. Wie daraus zu ersehen ist, stimmen lediglich die Werte für Benzol und die für Alkohol bei 40.5° gut überein. Für sämtliche andere untersuchten Lösungsmittel gelang es nicht, die bei den ersten Messungen erhaltenen Werte zu reproduzieren, obwohl, mit Ausnahme von Aethylalkohol bei 18°, die für die verschiedenen Messungen benötigten Lösungsmittel in einer Portion gereinigt wurden. Trotz genau derselben Bedingungen und trotzdem das für beide Messungen nötige Lösungsmittel aus derselben Flasche genommen wurde, erhielten wir für Schwefelkohlenstoff das eine Mal eine Geschwindigkeitskonstante von $1.29 \cdot 10^{-2}$, das andere Mal $3.41 \cdot 10^{-2}$. Eine ähnliche Verschiedenheit zeigen unter genau denselben Umständen die erhaltenen Werte für Amylalkohol, die mit 4.6 und $8.27 \cdot 10^{-2}$ gefunden wurden. Tra-

ten schon hier große Differenzen auf, so wurden diese bei der Verwendung von Lösungsmitteln, die getrennt auf dieselbe Weise gereinigt wurden, noch bedeutend größer. Dies zeigt sich bei den um eine volle Zehnerpotenz verschiedenen Werten für Aethylalkohol bei 18°, die sich zu $3.63 \cdot 10^{-3}$ und $3.61 \cdot 10^{-2}$ ergaben.

Aus den erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten läßt sich klar ersehen, daß die untersuchten Reaktionen sehr stark katalytischen Einflüssen unterworfen sind. Diese Einflüsse werden bereits durch die geringsten Verunreinigungen hervorgerufen, die auch bei der sorgfältigsten Reinigung der Lösungsmittel nicht auszuschalten sind. Da katalytische Einflüsse stets beschleunigend auf den Reaktionsverlauf wirken, stellt der niedrigste Wert der Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion unter denselben Bedingungen den dem wirklichen am nächsten kommenden dar. Allerdings ist auch hier noch immer zu berücksichtigen, daß auch diese Werte durch geringe katalytische Einflüsse verfälscht sein können. Bei der Auswertung der bei einer Reaktion erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ist es deshalb wichtig, sich vorher über die Empfindlichkeit dieser Reaktion gegenüber katalytischen Beeinflussungen durch geringste Verunreinigungen zu überzeugen. Wie die Erfahrung lehrt, kann diese für verschiedene Systeme sehr verschieden sein. Als ganz besonders empfindlich muß die von uns untersuchte Umlagerungsgeschwindigkeit des Trichinolylmethans bezeichnet werden. Interessant war für uns, festzustellen, daß auch die von Preston-Jones erhaltenen Werte und die daraus gezogenen Schlüsse durch katalytische Wirkungen verfälscht sind, wie sich bei dem Vergleich mit den von uns gefundenen Werten ergibt.

Leider ist es nicht möglich, aus den erhaltenen Werten einwandfrei den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, da die auf katalytische Beeinflussungen zurückzuführenden Verschiedenheiten der Geschwindigkeit offenbar größer sind als die durch verschiedene Lösungsmittel hervorgerufenen.

3. Temperaturabhängigkeit der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten.

Trotz der großen Empfindlichkeit gegenüber katalytischen Einflüssen läßt sich aus den erhaltenen Werten jedoch eindeutig eine Reaktionsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung feststellen. Eine genaue Auswertung des Temperatureinflusses ist wegen der im vorstehenden festgestellten Unsicherheit der Werte nicht möglich. Es zeigt sich jedoch, daß die für verschiedene Temperaturen bestimmten Werte sehr gut mit der von van't Hoff aufgestellten R.-G.-T.-Regel (Reaktions-Geschwindigkeits-Temperatur-Regel) in

Einklang zu bringen sind, wonach einer Temperaturzunahme von 10° eine Geschwindigkeitssteigerung auf etwa das Doppelte bis Dreifache entspricht. Dieser Regel folgen sowohl die für Benzol wie die für Aethyl- und Amylalkohol ermittelten Geschwindigkeitskonstanten.

4. Berechnung der Aktivierungswärme in Benzol.

Wie Tabelle 3 zeigt, war es im Gegensatz zu den anderen Lösungsmitteln für die Benzollösungen bei gleicher Temperatur möglich, übereinstimmende Werte zu erhalten. Ebenso lassen die für höhere Temperaturen bestimmten Werte eine Gesetzmäßigkeit erkennen. Wir konnten deshalb die für das verwendete Benzol nötige Aktivierungswärme aus dem festgestellten Temperaturkoeffizienten berechnen. Die Berechnung erfolgte nach den Formeln:

$$K_1 = z \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T_1}} \text{ und } K_2 = z \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T_2}}$$

wobei K_1 und K_2 die zu den Temperaturen T_1 und T_2 gehörigen Geschwindigkeitskonstanten, R die allgemeine Gaskonstante, z die Stoßzahl und Q die zu berechnende Aktivierungswärme bedeuten. Aus den beiden Gleichungen berechnet sich Q zu

$$Q = \frac{2.3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} (\log K_1 - \log K_2)$$

Für die Absoluttemperaturen $T_1 = 310°$ und $T_2 = 291°$ und die dazugehörigen Werte $K_1 = 2.3 \cdot 10^{-2}$ und $K_2 = 9.8 \cdot 10^{-3}$ ergibt sich Q = 8032 cal. Bei Zugrundelegung der Werte $T_1 = 314°$, $T_2 = 291°$ und $K_1 = 3.8 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 9.8 \cdot 10^{-3}$ ergibt Q = 10680 cal. Aus diesen beiden gut übereinstimmenden Werten kann als Mittel für die Aktivierungswärme 9500 cal. angenommen werden.

C) Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Gleichgewichtslage.

1. Lösungsmitteleinfluß.

Wie bereits erwähnt, beruhen die kinetischen Messungen auf der Tatsache, daß der Gehalt an roter Form in der Lösung dem gefundenen Extinktionskoeffizienten proportional ist. Auf Grund derselben Gesetzmäßigkeit war es uns nun auch möglich, die Gleichgewichtslagen zwischen weißer und roter Form des Tridinolylmethans in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen miteinander zu vergleichen. Zu diesem Zwecke

wurden von den Gleichgewichtslösungen die Absorptionskurven aufgenommen. Die aus diesen Kurven sich ergebenden Daten sind in Tabelle 4 zusammengestellt, während die Kurven selbst am Schlusse der Arbeit beigegeben sind. Jede Kurve zeigt 3 Maxima. Sowohl für die kinetischen Messungen wie auch für die Höhenbestimmung der Absorptionskurven wurde immer das im längerwelligen Gebiet liegende I. Maximum gemessen. Die den Gleichgewichtslösungen entsprechenden Extinktionskoeffizienten k_0 für das I. Maximum wurden nur dann als sicher angenommen, wenn ihre Einstellung sich kinetisch verfolgen ließ. Leider war dies nicht bei allen untersuchten Lösungsmitteln der Fall. Sicher festgestellt konnten die Extinktionskoeffizienten für die Gleichgewichtslösungen in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aethyl- und Amylalkohol werden. Für Pyridin, Chinolin, Methyl- und Propylalkohol können die Werte nur annähernd angegeben werden. Den höchsten Prozentgehalt an roter Form enthielt die Gleichgewichtslösung in Schwefelkohlenstoff. Der hier gemessene Wert für log k beträgt bei 20° 4.05. Für Benzol wurde log k bei 20° = 3.62, für Aethylalkohol = 3.65 und für Amylalkohol = 3.85 gefunden. Für Methylalkohol liegt log k bei 20° ungefähr bei 3,52, für Propylalkohol = bei 3,72, für Pyridin = bei 3.665 und für Chinolin = bei 3.70. Wie die angeführten Werte zeigen, kann ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den chemisch vollkommen verschiedenen Lösungsmitteln und den in ihnen erreichten Gleichgewichtslagen nicht festgestellt werden. Anders ist dies jedoch bei Lösungsmitteln, die einer homologen Reihe angehören. So läßt sich z. B. schon bei den nur ungenau bestimmten Gleichgewichtslagen in Pyridin und Chinolin feststellen, daß in Chinolin gegenüber Pyridin das Gleichgewicht auf die Seite der roten Form verschoben wird. Ganz sicher konnte eine Zunahme der roten Form in der Gleichgewichtslösung mit steigender Molekülgröße der verwendeten Alkohole als Lösungsmittel festgestellt werden.

Bemerkt sei noch, daß die oben angeführten Werte für die Gleichgewichtslösungen in den verschiedenen Lösungsmitteln lediglich Vergleichswerte darstellen, die nichts über die prozentuale Verteilung von weißer und roter Form in der Gleichgewichtslösung besagen. Alle zu diesem Zwecke unternommenen Versuche scheiterten an der Tatsache, daß es nicht gelang, eine absolut reine 100%ige rote Form, die in erster Linie keinerlei Beimengungen an weißer Form enthalten durfte, darzustellen. Aber auch bei dem Vergleich der Gleichgewichtslösungen in den verschiedenen Lösungsmitteln mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten muß eine Voraussetzung gemacht werden, die durchaus nicht sicher ist und die sich durch Versuche auch als wahrscheinlich falsch herausstellte. Wir nehmen nämlich bei einer Gegenüberstellung der erhaltenen Werte für die Extinktionskoeffizienten in den verschiedensten Lö-

sungsmitteln an, daß dieselbe Konzentration an reiner roter Form in den chemisch verschiedensten Lösungsmitteln denselben Wert für den Extinktionskoeffizienten ergibt. Daß diese Annahme wahrscheinlich nur für die verschiedenen Lösungsmittel einer homologen Reihe (z. B. die Alkohole) zutrifft, während für chemisch verschiedene Lösungsmittel auch bei gleicher Konzentration der roten Form der Extinktionskoeffizient verschieden groß ist, zeigen die in Tabelle 5 angeführten Versuchsdaten. Diese Versuche wurden nach dem von uns bei der Verwendung des Leiß'schen Spektralkolorimeters ausgearbeiteten „Einschießverfahren" ausgeführt. Hierzu wurden weiße und rote Form in verschiedenem Verhältnis, bei gleichbleibender Gesamtmenge, eingewogen, im betreffenden Lösungsmittel gelöst und die Höhe des I. Maximums sofort nach der Lösung bestimmt. Wesentlich war dabei, daß die Messung so rasch erfolgte, daß die im Ueberschuß vorhandene Form keine Möglichkeit hatte, sich in die andere Form umzuwandeln. In Spalte 1 der Tabelle ist das verwendete Lösungsmittel angeführt, Spalte 2 gibt die Einwage der weißen, Spalte 3 die der roten Form an. Bemerkt sei noch, daß die verwendete rote Form nicht 100%ig war, sondern zum Teil weiße Form enthielt. Da jedoch für die sämtlichen Messungen zu diesen Versuchen dieselbe rote Form verwendet wurde, sind die erhaltenen Resultate sehr wohl miteinander vergleichbar. Sie können allerdings nicht als Absolutwerte angesehen werden. Spalte 4 gibt den Prozentgehalt der eingewogenen roten Form in der Gesamteinwage an. Spalte 5 zeigt die Wellenlänge, bei der die Messung ausgeführt wurde. Sie ist identisch mit der Lage des 1. Maximums im betreffenden Lösungsmittel. Spalte 6 gibt die gemessenen Werte für k an. In Spalte 7 sind die Werte für k berechnet, die für die verwendete rote Form erreicht würden, wenn die Gesamteinwage nur aus der betreffenden roten Form bestünde. Wie die berechneten Werte zeigen, hängt die Höhe der Absorptionskurve für dieselbe Menge an roter Form vom Lösungsmittel ab. Wir erhielten bei Schwefelkohlenstoff einen durchschnittlichen Wert für k von 13 750, bei Benzol 12 450, bei Aethylalkohol 12 870 und bei Propylalkohol 13 000.

Außer von dem reinen Trichinolylmethan wurde auch die Absorptionskurve des schwefelsauren Salzes aufgenommen. Zur Lösung wurden 0.005 g Trichinolylmethan mit 150 ccm ca. 1/n Schwefelsäure versetzt und mit absolutem Alkohol auf 250 ccm aufgefüllt. Wie die beigegebene Absorptionskurve zeigt, besitzt auch das schwefelsaure Salz zwei Maxima, die mit dem genauen König-Martens'schen Spektrophotometer gerade noch festgestellt werden können.

2. Temperatureinfluß; Berechnung der Umwandlungswärme in Benzol.

Es wurde von Anfang an angenommen, daß die Gleichgewichtslage des Trichinolylmethans nicht nur vom Lösungsmittel, sondern auch von der Temperatur abhängig ist. Diese Annahme wurde durch die Versuche auch bestätigt. Dabei stellte sich jedoch ein ganz merkwürdiges Ergebnis heraus. Während nämlich die Benzolgleichgewichtslösungen und wahrscheinlich auch die von Pyridin und Chinolin mit Erhöhung der Temperatur eine Erhöhung der Absorptionskurve und damit eine Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der roten Form zeigten, wurde bei den Alkoholen gerade das Gegenteil festgestellt. Die bis zur Gleichgewichtseinstellung kinetisch genau verfolgten Benzollösungen ergaben bei Zimmertemperatur (ca. 18°) bei $\lambda = 528$, der Lage des I. Maximums, für log k = 3.6200. Eine bei 36.8° ausgeführte kinetische Messung ergab für log k = 3.6335, und die bei 40.5° verfolgte Gleichgewichtseinstellung ließ für log k den Wert 3.6350 erreichen. In Tabelle 6 sind außerdem noch die für Aethyl- und Amylalkohol erhaltenen Werte angegeben. Demnach ist der Temperatureinfluß bei diesen viel größer und außerdem umgekehrt. Versuche, die Gleichgewichtslage in verschiedenen Lösungsmitteln bei 100° festzustellen, scheiterten leider, da die Trichinolylmethanlösungen, trotzdem sie eingeschmolzen waren, wahrscheinlich unter dem katalytischen Einfluß der Glaswandungen, sich zersetzten.

Unter der Annahme, daß der in Spalte 7 der Tabelle 5 angegebene Wert für den Extinktionskoeffizienten der reinen 100-%igen roten Form entspricht, ist es möglich, die Summe der Umwandlungswärme von der weißen in die rote Form und der Solvatationswärmen der beiden Formen zu berechnen. Da uns jedoch, wie schon mehrfach erwähnt, die Darstellung einer derartigen roten Form nicht möglich war und demnach auch die zu den Messungen der Tabelle 5 verwendete rote Form teilweise mit weißer Form verunreinigt war, stellen die im folgenden berechneten Werte keine Absolutgrößen dar, sondern sollen lediglich größenordnungsmäßig den Unterschied der in Benzol und Alkohol nötigen Energiemengen zeigen.

Die Berechnung der gewünschten Energiegrößen (Umwandlungswärme und Solvatationswärmen) erfolgt mit derselben Gleichung, wie sie zur Berechnung der Aktivierungswärme verwendet wurde.

$$Q = \frac{2.3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} (\log K_1 - \log K_2)$$

K_1 und K_2 bedeuten die Gleichgewichtskonstanten bei den Temperaturen T_1 und T_2. Die Gleichgewichtskonstanten lassen sich aus den für die Gleichgewichtslösungen erhaltenen Extinktions-

koeffizienten und den in Tabelle 5 unter 7 angegebenen Werten berechnen. Wir erhielten z. B. für Benzol bei 18° den Extinktionskoeffizienten k = 4170. Aus Tabelle 5 geht hervor, daß die verwendete rote Form bei 100%iger Einwage (allerdings keine reine!) für k = 12 450 gibt. Da also 12 450 = 100 % der verwendeten roten Form entspricht, gibt 4170 = 33.49 % rote Form, d. h. in der Benzolgleichgewichtslösung bei 18° sind 33.49 % der Gesamteinwage als rote Form enthalten. Die weiße Form beträgt demnach 66.51 %. Für die Gleichgewichtskonstante bei 18° berechnet sich somit der Wert

$$K = \frac{66.51}{33.49} = 1.986.$$

Für den bei 36.8° in Benzol erhaltenen Extinktionskoeffizienten k = 4300 errechnet sich $K_2 = 1.896$. Die gesuchte Wärmeenergie ergibt sich aus diesen Größen zu Q = — 436.6 cal. Verwendet man für $T_2 = 313.5$ und für k = den dazugehörigen Wert 4315 (Tab. 6), so erhält man für $K_2 = 1.884$. Hieraus berechnet sich Q zu — 423,9 cal. Die beiden berechneten Energiegrößen stimmen also auf 2.9 % überein.

Führt man die entsprechende Berechnung mit den bei den Aethylalkoholmessungen erhaltenen Werten durch, so folgt für dieses Lösungsmittel

$$Q = + 1725 \text{ cal.}$$

Die für die beiden Lösungsmittel sich ergebenden Unterschiede für Q können, da die Umwandlungswärme ja die gleiche bleiben muß, nur so erklärt werden, daß für die verschiedenen Lösungsmittel die Solvatationswärmen der beiden Formen sich sehr stark voneinander unterscheiden. Nur so ist vor allem auch das entgegengesetzte Vorzeichen der berechneten Energiemengen zu erklären.

D) Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der Absorptionsbanden.

Der Einfluß des Lösungsmittels erstreckt sich nicht nur auf die Verschiebung der Gleichgewichtslage für das untersuchte System, sondern bewirkt auch eine genaue feststellbare Verschiebung der Absorptionsbanden. Diese Verschiebung konnte im Gegensatz zu der der Gleichgewichtslage für jedes untersuchte Lösungsmittel genau gemessen werden. Auch hier ließ sich wiederum für chemisch vollkommen verschiedene Lösungsmittel keine Gesetzmäßigkeit erkennen, während für homologe Reihen eine solche sehr wohl festzustellen war. Die Bandenverschiebung wurde an Hand der Werte

für die Lage des I. Maximums festgestellt. Die erhaltenen Werte, sowohl für das I. und II. Maximum wie für das dazwischenliegende Minimum sind ebenfalls in Tabelle 4 angegeben. Es läßt sich daraus ohne Schwierigkeit erkennen, daß mit zunehmender Molekülgröße des Lösungsmittels die Banden nach dem längerwelligen Gebiet verschoben werden. So liegt z. B. das I. Maximum in Pyridin bei 528 $m\mu$, und in Chinolin bei 530 $m\mu$. Noch deutlicher wird diese Reihe bei den Alkoholen. In Methylalkohol wurde das I. Maximum bei $\lambda = 516$, Aethylalkohol bei 518, Propylalkohol 519,5 und Amylalkohol 521 $m\mu$ gefunden. Wie die gefundenen Werte weiter zeigen, wird die Bandenverschiebung von Glied zu Glied geringer. Während von Methyl- zu Aethylalkohol eine Verschiebung von 2 $m\mu$ eintritt, beträgt diese von Aethyl- zu Propylalkohol nur mehr 1,5 $m\mu$ und von Propyl- zu Amylalkohol, also für zwei Glieder der Reihe, da Butylalkohol nicht gemessen wurde, ebenfalls 1,5 $m\mu$. Es zeigt sich auch hier, daß die Bandenverschiebung umgekehrt proportional der Molekularpolarisation des Lösungsmittels ist, wie dies E. Lederle[7]) auch für die Lösung von Aceton in der Reihe der Alkohole[8]) nach einer Arbeit von Scheibe, Rößler[8]) gezeigt hat.

[7]) Diss. Erlangen 1928.
[8]) Scheibe, Rössler, Berichte, 60, 1406. 1927.

II. Praktischer Teil.

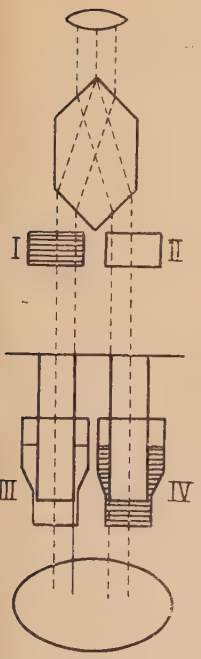
Um die ausgeführten Versuche in übersichtlicher Reihenfolge bringen zu können, wurde der praktische Teil der Arbeit im allgemeinen so angeordnet, daß die zeitliche Reihenfolge der Versuche und der hiezu benützten Apparate beibehalten wurde. Trotzdem mit den zuerst verwendeten Apparaten praktisch keine, oder nur sehr geringe Ergebnisse erzielt wurden, werden auch diese mit den dazu gehörigen Arbeitsmethoden im folgenden beschrieben, um ihre Verwendungsmöglichkeit für derartige Messungen zu zeigen.

A) Messungen mit dem Kolorimeter von Leitz (nach Bürker).

Eine genaue Beschreibung des hier verwendeten Apparates und seiner Verwendungsmöglichkeiten wurde von R. Bürker in der Zeitschrift für angewandte Chemie 36, 427, 1923 gegeben.

Die Messungen nach dieser zuerst angewandten Methode wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Als Lichtquelle wurde von uns eine hochkerzige Osram-Drahtlampe verwendet. Zur Erzeugung von diffusem Licht wurde eine Mattglasscheibe zwischengeschaltet. Zwischen dieser Scheibe und dem eigentlichen Kolorimeter befand sich eine Küvette, durch die das ganze Strahlenbündel geleitet wurde. Die Küvette wurde mit einer Lösung von Kupferoxydammoniak gefüllt. Für die Konzentration dieser Lösung lassen sich keine genauen Werte angeben, da diese mit dem Gehalt an roter Form der zu untersuchenden Trichinolylmethanlösungen schwankt. Der Zweck dieses Kupferoxydammoniak-Filters besteht darin, die bei der Kolorimetrierung ohne dieses Filter auftretende rote oder orange Farbe in ein neutrales Grau zu verwandeln. Die hiezu nötige Konzentration der Filterlösung wurde von Fall zu Fall ausprobiert. Das aus der Küvette austretende Strahlenbündel wird nunmehr in zwei getrennten Strahlenbündel durch das eigentliche Kolorimeter geleitet. In jedem Strahlengang befinden sich zwei Küvetten, die auf der einen Seite mit der zu messenden Lösung und dem reinen Lösungsmittel, auf der anderen Seite mit einer Vergleichslösung und ebenfalls reinem



Lösungsmittel gefüllt sind. Die beiden oben angebrachten Küvetten sind beiderseitig durch Glasplatten abgeschlossen und besitzen eine ganz bestimmte Länge (1 cm). Sie sind in einem abgeschlossenen Gehäuse untergebracht, das unten als Fortsetzung der Küvetten zwei gleichlange Glasstäbe (Tauchstäbe) trägt. Die Tauchstäbe können durch eine seitlich angebrachte Schraube vertikal verdreht werden. Durch diese Drehung ist es möglich, mit den Tauchstäben in den unten angebrachten offenen Küvetten, die fest montiert sind, jede beliebige Schichtdicke einzustellen. Vor jeder Messung müssen die beiden Strahlenbündel, bei leerem Apparat, auf gleiche Helligkeit eingestellt werden. Durch Variieren der Eintauchstäbe kann erreicht werden, daß die beiden oben mit dem Auge zu beobachtenden Vergleichsfelder gleich hell werden. Die in Küvette IV erreichte Schichtdicke kann an einem außen angebrachten Maßstab mit Nonius auf $^1/_{10}$ mm genau abgelesen werden und entspricht dann der in Küvette I eingefüllten Vergleichslösung mit der Schichtdicke 1 cm. Die Genauigkeit dieser Methode geht bis zu 1 %. Mit diesem Apparat wurden Benzol- und Pyridinlösungen gemessen. Die Arbeitsweise war folgende:

Man wiegt dreimal je 0,0125 g und zwar zwei Einwagen von der weißen und eine von der roten Form des Trichinolylmethans in 25 ccm Meßkolben ein und füllt mit dem betreffenden Lösungsmittel bis zur Marke auf. Diese Lösungen müssen sich nach einiger Zeit auf gleiche Farbtiefe eingestellt haben. Die Messung hierauf erfolgt im Kolorimeter. Stimmen die drei Lösungen untereinander überein, so kann man mit großer Sicherheit annehmen, echte Gleichgewichtslösungen zu haben. Noch erhöht konnte diese Sicherheit dadurch werden, daß oftmals eine größere Anzahl Lösungen desselben Lösungsmittels hergestellt und gegeneinander kolorimetriert wurden. — Wie sich bei den später durchgeführten Untersuchungen ergab, ist es wegen der innerhalb der Meßgenauigkeit fallenden Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage unzulässig, bei schlechtlösenden Lösungsmitteln die Lösung bei höherer Temperatur vorzunehmen.

Einschießverfahren.

Durch die mit diesem Apparat angestellten Versuche war es nun zwar möglich, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit festzu-

stellen, ob die einzelnen Lösungen desselben Lösungsmittels die Gleichgewichtslage erreicht haben. Damit war aber noch keine Möglichkeit gegeben, die Gleichgewichtslage in den verschiedenen Lösungsmitteln miteinander zu vergleichen. Sollten die Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Lösungsmittel gegeneinander kolorimetriert werden, so konnte dies nur geschehen, wenn zur Beleuchtung monochromatisches Licht verwendet wurde. Das von der verwendeten Glühlampe erzeugte Licht gestattete es wegen der Verschiedenheit der Absorptionsbanden in den verschiedenen Lösungsmitteln nicht, die Lösungen in den verschiedenen Lösungsmitteln gegeneinander zu kolorimetrieren. Da nun ein geeigneter Monochromator mit der erforderlichen Lichtstärke nicht zur Verfügung stand, wurde ein anderes Verfahren angewandt, um den Vergleich zwischen den Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchzuführen. Dieses Verfahren wurde als „Einschießverfahren" bezeichnet. Ausgehend von der Tatsache, daß die Farbtiefe der kolorimetrierten Lösungen nur von der in ihnen enthaltenen roten Form hervorgerufen wird, wurde versucht, den Gehalt an roter Form in den einzelnen Gleichgewichtslösungen zu bestimmen. Nötig hierzu waren die jeweiligen zu untersuchenden Gleichgewichtslösungen und eine rote Form von Trichinolylmethan, deren Gehalt an roter Form nach den auf Seite 32 beschriebenen Untersuchungen bekannt war. Diese rote Form wurde nun in verschiedenen, genau abgewogenen Mengen zusammen mit weißer Form im Wägeschiffchen eingewogen und zwar so, daß die Gesamtmenge an Trichinolylmethan, ebenso wie bei den zu untersuchenden Gleichgewichtslösungen, genau 0.0125 gr betrug. Das so eingewogene Trichinolylmethan wurde in 25 ccm des betreffenden Lösungsmittels so rasch als möglich gelöst und diese Lösung sofort gegen die bereits vorher eingefüllte Gleichgewichtslösung kolorimetriert. Auf Grund dieser Messungen war es nunmehr leicht, genau diejenige Menge an roter Form zu berechnen, die, immer bei einer Gesamteinwage von 0,0125 gr Trichinolylmethan, nötig war, um dieselbe Farbtiefe zu ergeben, wie sie die Gleichgewichtslösung hatte, d. h. es konnte ohne Schwierigkeit der Prozentgehalt an roter Form in der Gleichgewichtslösung festgestellt werden. Es war also durch dieses Einschießverfahren möglich, für die Gleichgewichtslösungen in verschiedenen Lösungsmitteln den Prozentgehalt an roter Form zu bestimmen und diese Zahlen miteinander zu vergleichen. Damit war nun, wenigstens theoretisch, die Möglichkeit gegeben, einen eventuellen Zusammenhang zwischen Lösungsmittel und Gleichgewichtslage festzustellen. Um die größtmöglichste Genauigkeit bei diesen Einschießversuchen zu erhalten, mußte darauf geachtet werden, daß das Verhältnis zwischen weißer und roter Form so gewählt wurde, daß es bereits in unmittelbarer Nähe der Gleichgewichtslage war, daß

beide Formen gleichzeitig gelöst wurden und daß die Kolorimetrierung sofort nach der vollständigen Lösung erfolgte. Wurden diese Bedingungen nicht erfüllt, so war es leicht möglich, daß in der Zeit zwischen Lösung und Kolorimetrierung, die im Ueberschuß vorhandene Form sich in die andere umwandelte.

Leider führten die so ausgeführten Versuche nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Bereits bei den beiden ersten untersuchten Lösungsmitteln Benzol und Pyridin traten große Schwierigkeiten auf. Gerade bei letzterem war es unmöglich mehrere Lösungen herzustellen, die beim Kolorimetrieren untereinander übereinstimmten. Als weiterer Mißstand ergab sich, daß die mit roter Form angesetzten Gleichgewichtslösungen ausnahmslos rascher der Zersetzung unterworfen waren als die mit weißer Form angesetzten. Da diese Zersetzungserscheinungen, die möglicherweise auch bei den Lösungen der weißen Form in geringem Maße auftreten konnten, nicht auszuschalten waren, konnten sichere Resultate auf diese Weise nicht erwartet werden. Die aufgetretenen Zersetzungserscheinungen beruhen auf einer Oxydation des Trichinolylmethan zum Carbinol und werden wahrscheinlich durch Spuren von Säure, wie sie bei der Darstellung der roten Form zurückbleiben, katalytisch beschleunigt. Wie sich bei den späteren Versuchen ergab, treten gerade bei den Pyridinlösungen Zersetzungserscheinungen auf, die vollkommen unkontrollierbar sind. Außer diesen Schwierigkeiten stellten sich noch Mängel heraus, die in der Methode selbst ihren Grund hatten. Um die Wahrscheinlichkeit, daß wirkliche Gleichgewichtslösungen erreicht waren, zu erhöhen, mußte eine große Anzahl Lösungen von jedem einzelnen Lösungsmittel hergestellt werden. Hierbei stand der auf der einen Seite nötige große Materialaufwand an Lösungsmitteln und Substanz in keinem Verhältnis zu den tatsächlich zu erwartenden Resultaten, die ja, auf diese Weise gewonnen, doch immer nur mehr oder weniger Wahrscheinlichkeitswerte darstellten. Als besonders mißlich wurde empfunden, daß die einmal erreichten Gleichgewichtslösungen durch die nach einiger Zeit auftretenden Zersetzungserscheinungen vollkommen wertlos wurden, da ein Vergleich der zu verschiedenen Zeiten hergestellten Lösungen nur im Verein mit dem Einschießverfahren möglich war. Es wurde daher versucht, den Gehalt an roter Form für jede einzelne Gleichgewichtslösung auf irgendeine Weise so zu messen, daß hierbei Werte erhalten wurden, die unabhängig von der Zeit, in der sie gewonnen wurden, miteinander vergleichbar waren. Um diese Werte zu erhalten, war es nötig und auch erlaubt, die Annahme zu machen, daß der Gehalt an roter Form direkt proportional der Höhe ist, die die Absorptionskurve in den betreffenden Lösungsmittel erreicht. Diese Annahme wurde für sämtliche folgenden Messungen beibehalten. Zur Messung der Absorptionskurven wurde, wie schon früher vorgesehen, der Spektrograph von

Zeiß verwendet. An die gewünschten kinetischen Messungen war natürlich bei den unsicheren Verhältnissen, die sich bei der bisher angewandten Methode ergaben, nicht zu denken. Um diese durchführen zu können, hätte dauernd eine vollkommen unveränderliche Gleichgewichtslösung als Vergleichslösung zur Verfügung sein müssen. Dies war aber nach allen gemachten Erfahrungen nicht möglich.

B. Messungen mit dem Spektrograph von Zeiß nach Scheibe.

Der nunmehr verwendete Spektrograph von Zeiß ist für andere gleichartige Messungen bereits seit Jahren im hiesigen Institut im Gebrauch. Eine genaue Beschreibung des Apparates wurde von Scheibe, May, Fischer in den Berichten[9]) gegeben. Der Arbeitsplan bestand nun darin, daß von jedem einzelnen Lösungsmittel eine Reihe von Lösungen hergestellt wurde, von denen zu verschiedenen Zeiten Absorptionskurven aufzunehmen waren. Die von ein und derselben Lösung erhaltenen Absorptionskurven mußten bezüglich ihrer Höhe einen Höchstwert ergeben, der je nach der Reaktionsgeschwindigkeit früher oder später erreicht wurde. Die von den verschiedenen Lösungen desselben Lösungsmittels erhaltenen Absorptionskurven mußten bezüglich ihrer Höhe einen Höchstwert ergeben, der je nach der Reaktionsgeschwindigkeit früher oder später erreicht wurde. Die von den verschiedenen Lösungen desselben Lösungsmittels erhaltenen Kurvenhöhen mußten zuletzt die gleichen Werte ergeben. Für verschiedene Lösungsmittel waren selbstverständlich auch verschiedene Kurvenhöhen zu erwarten. Die auf diese Weise erhaltenen Kurven stellten Relativwerte dar und ließen noch keinen Schluß auf den Prozentgehalt der roten Form in der Gleichgewichtslösung zu. Um diesen festzustellen, mußte nach wie vor das Einschließverfahren angewandt werden. Nur war es nunmehr nicht mehr nötig, diese Versuche dann vorzunehmen, wenn gerade eine Gleichgewichtslösung zur Verfügung stand. Denn aus demselben Grunde, aus dem die im richtigen Verhältnis von roter und weißer Form eingewogene Lösung die gleiche Farbtiefe wie die Gleichgewichtslösung haben mußte, mußte sie auch dieselbe Höhe der Absorptionskurve ergeben. Als weiterer Vorteil dieser Methode wurde erwartet, daß sie auch gestattet, die auftretenden Verschiebungen der Absorptionsbänder in den einzelnen Lösungsmitteln festzustellen. Weiterhin bestand die Aussicht, nunmehr die Einstellung der Gleichgewichtslage kinetisch verfolgen zu können. Aber auch bei diesem Apparat ergaben sich bereits bei den ersten Messungen Schwierigkeiten, die ihn für diese Zwecke nicht geeignet erscheinen ließen. Es stellte sich heraus, daß die Ge-

[9]) Berichte 57, 1330.

nauigkeit der Messungen, die 4—5 % beträgt, für die zu erwartenden Höhenunterschiede der Absorptionskurven zu gering war. Noch weniger war es möglich die z. B. bei den Alkoholen später festgestellten Verschiebungen der Absorptionsbänder von 1—2 $m\mu$ mit diesem Apparat zu messen. Daß auch die kinetischen Messungen infolge der großen Fehlergrenzen kein befriedigendes Ergebnis zeitigen konnten, war natürlich. Als sehr hemmend für die kinetischen Messungen wurden auch die zeitraubenden photographischen Aufnahmen erkannt, die bei größeren Reaktionsgeschwindigkeiten die nötige Anzahl von Messungen nicht ermöglichten. Außerdem ergaben sich bereits bei den ersten Messungen Anzeichen dafür, daß die von dem als Lichtquelle verwendeten Eisen-Kohlebogen zahlreich emittierten ultravioletten Strahlen die Beständigkeit der Lösungen herabsetzten. Es ergab sich deshalb die Notwendigkeit, diese ganzen Messungen, die auf diese Weise ausgeführt im Prinzip zum Ziel führen mußten und später auch führten, mit einer Apparatur auszuführen, die im Gegensatz zu dem verwendeten Spektrographen von Zeiß folgende Vorzüge aufwies:

1. Die Meßgenauigkeit mußte mindestens 1—2 % betragen,
2. die zeitraubende photographische Aufnahme der Absorptionskurven mußte durch direkte Messung mit dem Auge ersetzt werden,
3. die verwendete Lichtquelle durfte auf die Haltbarkeit der zu messenden Lösungen keinen merklichen Einfluß haben,
4. die Dispersion mußte so groß sein, daß Wellenlängenunterschiede von 1—2 $m\mu$ genau festzustellen waren.

Die restlose Erfüllung dieser Bedingungen war erst durch die Verwendung des Spektrophotometers nach König-Martens-Grünbaum ermöglicht. Da dieser Apparat jedoch wegen der hohen Anschaffungskosten zu dieser Zeit noch nicht zur Verfügung stand, mußte nochmals versucht werden, mit einem anderen billigeren Apparat, der einen großen Teil der obigen Bedingungen erfüllte, die nötigen Messungen durchzuführen. Es wurde nunmehr ein von der Firma Fueß, Berlin, nach Angaben von Prof. Dr. Scheibe konstruiertes Spektralkolorimeter verwendet.

C. Messungen mit dem Spektralkolorimeter nach Scheibe.

Als Lichtquelle für diesen Apparat wurde dieselbe Osram-Drahtlampe genommen, die auch zu den Messungen mit dem Leißschen Kolorimeter Verwendung fand. Das wiederum durch eine Mattglasplatte diffus zerstreute Licht gelangte in zwei getrennten Strahlengängen durch je eine Küvette in das Spektralkolorimeter, wo die beiden Strahlen spektral zerlegt werden. Die Form des Spektralkolorimeters gleicht im wesentlichen der eines Mikroskops.

Die von oben durch eine Lupe zu beobachtenden beiden Spektren sind durch einen scharfen Trennungsstrich voneinander getrennt und müssen zu Beginn jeder Messung bei leerem Apparat auf gleiche Helligkeit gebracht werden. Die Wellenlängenbestimmung kann mit einem besonders zu beleuchtenden Fadenkreuz und unter Zuhilfenahme einer vorher aufgenommenen Wellenlängeneichkurve ausgeführt werden. Zu den Messungen selbst wird in den einen Strahlengang eine Küvette, deren Schichtdicke nicht genau bestimmt sein braucht, mit Lösungsmittel geschaltet. Die Intensität des aus dieser Küvette austretenden Strahlenbündels wird durch einen rotierenden Sektor auf 10 % geschwächt. Im zweiten Strahlengang befindet sich eine oben offene Küvette, die mit der zu messenden Lösung gefüllt wird. Durch einen Tauchstab kann nun, ebenso wie beim Kolorimeter in der Lösungsküvette jede beliebige Schichtdicke eingestellt werden.

Die mit dem Spektralkolorimeter angestellten Versuche wurden von Anfang an so ausgeführt, daß gleichzeitig die kinetische Auswertung des Reaktionsverlaufes möglich war. Gemessen wurden nur Benzollösungen. Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: Man wägt 0,0125 g der reinen weißen Form des Trichinolylmethans ab und löst in 50 ccm Benzol. Die Temperatur der Lösungen ist aus den Tabellen 7a, b und c zu ersehen. Die Lösungen selbst stehen im Dunkeln und je nach der Versuchstemperatur im Thermostaten oder auf dem Arbeitstisch. Einige Zeit nach der Lösung wird eine Probe in die Küvette gefüllt, der 10 %ige Sektor zur Rotation gebracht und nunmehr mit Hilfe des Tauchstabes der zu messende Wellenlängenbereich auf genau dieselbe Helligkeit gebracht, wie sie das darüberliegende Vergleichsspektrum zeigt. Am bequemsten zu verfolgen ist die Aenderung des I. Maximums. An dieser Stelle wurden auch sämtliche Messungen gemacht. Um größere Einstellgenauigkeit zu erreichen, wird durch Blenden nur ein kleiner Wellenlängenbereich zur Beobachtung freigelassen. Die zu den verschiedenen Zeiten (Spalte 1 der Tabellen) erreichte Eintauchtiefe des Tauchstabes ist in Spalte 2 der Tabellen angegeben. Zu jeder Messung wird die vorher gereinigte Küvette aus dem Kolben neu aufgefüllt. Die Lösungsmittelküvette erfordert nur dann ein Nachfüllen, wenn sich in ihr Luftblasen zeigen.

Aus den in den beiden Spalten 1 und 2 angeführten Werten für t und d können nun die gewünschten Berechnungen durchgeführt werden. Obwohl die bei höherer Temperatur im Thermostaten angesetzten Lösungen bei Zimmertemperatur gemessen wurden, ist es nicht nötig Korrekturen anzubringen, da während der kurzen Zeit, die zur Messung nötig ist, eine merkliche Veränderung der Gleichgewichtslage kaum zu erwarten ist. Spalte 3 gibt den berechneten

Wert von log k an. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist:

$$\frac{J_0}{J} = 10^{\,kcd}$$

wobei J_0 die Intensität des eingestrahlten, J die des austretenden Lichtes bedeutet; k ist der Extinktionskoeffizient, c gibt die Konzentration der gemessenen Lösung an und d bedeutet die in cm gemessene Schichtdicke der untersuchten Lösung. Da nun durch die Einstellung auf gleiche Helligkeit mit dem auf 10 % geschwächten Vergleichsspektrum die Intensität des austretenden Lichtes $J = {}^1/_{10}$ des eingestrahlten beträgt, ergibt das Verhältnis der beiden Intensitäten $J_0/J = 10$. Die Extinktion E beträgt also, da nach Bunsen $E = \log I_0/J$ ist, $= \log 10 = 1{,}0$. Somit ergibt sich aus der Lambert-Beerschen Gleichung

$$E = \log J_0/J = k \cdot c \cdot d \cdot \log 10 = \log 10$$

und $\log k = \log E - (\log c + \log d) = O - (\log c + \log d)$

Die Werte für log k wurden nach dieser Gleichung berechnet. Wie bereits ausgeführt, wurde von Anfang an angestrebt, die Versuche kinetisch auszuwerten und festzustellen, ob die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Messungen im gleichen Lösungsmittel so weit übereinstimmen, daß möglicherweise ein Zusammenhang zwischen Lösungsmittel und Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K für die einzelnen Versuche sind in den Tabellen in Spalte 4 angegeben. Ihre Berechnung erfolgte nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen.

$$0{,}43 \cdot K = \frac{\log k_0 - \log (k_0 - k)}{t}$$

Hierbei bedeutet k_0 den Extinktionskoeffizienten der Gleichgewichtslösung und k den zur Zeit t gemessenen.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, konnten die für 0.43 K erhaltenen Werte nicht befriedigen. Es wurde vor allem bei keiner Messung die dem Werte von $\log k_0 = 3{,}62$ für die Gleichgewichtslage entsprechende Schichtdicke $d = 0{,}381$ cm erreicht. Anscheinend traten auch hier wieder, obwohl die gemessenen Lösungen nur mit weißer Form angesetzt wurden, Zersetzungserscheinungen auf, die die Gleichgewichtslage gar nicht erreichen ließen. Der Wert von 3,62 für $\log k_0$ ließ sich erst später durch die noch genaueren Messungen mit dem König-Martens'schen Apparat bestimmen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei Fortsetzung der Versuche mit dem Spektralkolorimeter auch in kinetischer Hinsicht befriedigende Resultate erzielt worden wären. Wie sich aus den verschiedenen Messungen ergab, ist es leicht möglich, die Höhe des I. Maximums auf 2—3 % genau zu bestimmen. Etwas größere Fehler können durch subjektive Beobachtungsfehler gemacht werden,

wenn für ein und dieselbe Versuchsreihe Ablesungen von verschiedenen Beobachtern vorgenommen werden. Etwas schwierig gestaltet sich auch, infolge der geringen Dispersion, die Aufnahme der gesamten Absorptionskurven. Vor allem sind geringe Verschiebungen von 1—2 m_μ der Absorptionsbänder nicht mit der nötigen Genauigkeit festzustellen. Jedoch haben Kontrollmessungen, die von Herrn Dr. Rosenberg mit diesem Apparat ausgeführt wurden, ergeben, daß die Meßgenauigkeit trotzdem noch größer ist als die des Spektrographen von Zeiß. Als sehr vorteilhaft gegenüber anderen für derartige Messungen verwendeten Apparaten muß neben dem niedrigen Anschaffungspreis in erster Linie die sehr einfache Handhabung des Spektralkolorimeters hervorgehoben werden. Da zu den Messungen fast keine Vorbereitungen getroffen werden brauchen, können diese in kürzester Zeit ausgeführt werden.

D. Messungen mit dem Spektrophotometer nach König-Martens-Grünbaum.

Da nach einer Anzahl Messungen mit dem Spektralkolorimeter von Fueß ein Spektrophotometer nach König-Martens-Grünbaum, hergestellt von der Firma Kleeß, Düsseldorf, zur Verfügung stand, wurden die weiteren Messungen mit diesem Apparat ausgeführt. Mit diesem Apparat gelang es nun, die ganzen Messungen mit der gewünschten Genauigkeit durchzuführen. Soweit sich im weiteren Verlauf der Arbeit neue Schwierigkeiten herausstellten, waren diese nicht apparativer Art, sondern lagen in der Arbeit selbst begründet. Die Konstruktion des Apparates darf wohl als bekannt vorausgesetzt werden. Die Einrichtung und Arbeitsweise wurde von F. Grünbaum[10]) ausführlich angegeben. Ein wesentlicher Vorzug gegenüber den in der Literatur angegebenen Apparaten bestand darin, daß die Wellenlängeneinstellung nicht durch Schwenken des Beobachtungsrohres, sondern durch Drehen des Prismas mit konstanter Ablenkung erfolgt. Diese Drehung ist auf eine Wellenlängentrommel übersetzt, die bei genauer Einstellung und zeitweiser Kontrolle gestattet, die Wellenlängen auf 1 m_μ genau einzustellen. Durch diese Veränderung ist der Apparat auch zweifelsohne viel stabiler, da alle Teile fest montiert werden können. Die Beleuchtungseinrichtung war die für diesen Apparat übliche. Die verwendeten Küvetten waren zerlegbar und hatten eine Schichtdicke von durchschnittlich 0,4 cm. Die genaue Schichtdickenbestimmung der einzelnen Küvetten erfolgte mit der Mikrometerschraube auf 0,0005 cm genau. Beiderseitig wurden die Küvetten mit Glas-

[10]) F. Grünbaum, Zur Photometrie der Absorptionsspektren von Lösungen (Diss. Berlin 1902).

platten verschlossen, die mit Metallbändern und Flügelschrauben zusammengepreßt wurden. Nach Zusammenstellung der Küvette erfolgte die Einfüllung der Lösung durch eine oben freigelassene Oeffnung. Vor Beginn der Messungen wurde der ganze Apparat genau justiert. Zur Einstellung und Kontrolle der Wellenlängentrommel wurden Helium-, Wasserstoff- und Quecksilberröhren verwendet. Die für die genaue Justierung des Apparates maßgebende „Sägebock-Figur" der Linien von Linienspektren wurde von Zeit zu Zeit kontrolliert. Die beiden Spalte wurden genau aufeinander eingestellt und zur Erreichung eines möglichst geringen Wellenlängenbereiches für die Messungen so eng gemacht, als dies die zur Messung nötige Intensität zuließ.

Wie bei den bisher verwendeten Apparaten wurden auch hier wieder die Messungen mit den Benzollösungen begonnen. Nur wurde nunmehr, bis auf einige Messungen am Schluß der Arbeit, für sämtliche Lösungen die weiße Form des Trichinolylmethans verwendet. Eine Verwendung der roten Form für kinetische Messungen konnte nicht in Frage kommen, da ja die Darstellung einer an roter Form absolut sicheren 100%igen roten Form nicht möglich war. Da auch der Prozentgehalt der verwendeten roten Form nicht sicher zu bestimmen war, fehlte für die auszuführenden kinetischen Messungen der Anfangspunkt. Gegen die Verwendung der roten Form zur Lösung sprach außerdem noch die bisher bereits festgestellte geringe Beständigkeit dieser Lösung. Sämtliche Messungen wurden mit einer Einwage von 0,0125 g in 50 ccm des betreffenden Lösungsmittels ausgeführt. Bei der Lösung der Substanz wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, daß auch die geringsten Spuren von Verunreinigungen vermieden wurden. Die Kolben wurden zu Beginn der Arbeit gründlich mit Dampf ausgekocht und vor jeder weiteren Benützung sorgfältig gereinigt und getrocknet. Dabei war wesentlich, daß jede Spur von Säure wegen ihrer nachteiligen Wirkung auf die Beständigkeit der Lösungen ausgeschlossen wurde. Für jedes Lösungsmittel wurde zum Auffüllen der Kolben und der Küvetten eine eigene Pipette verwendet. Um die Reflexionsverluste der Küvette und die evtl. auftretenden Absorptionsverluste des reinen Lösungsmittels zu kompensieren, wurde im zweiten Strahlengang eine Lösungsmittelküvette von annähernd derselben Schichtdicke gegengeschaltet. Die Messungen wurden sämtlich nach der Vertauschmethode ausgeführt, d. h. die beiden Küvetten wurden nach der ersten Messung vertauscht und in dieser Stellung eine zweite Messung ausgeführt. Diese Ausführung der Mesungen ermöglicht gegenüber den Messungen vor nur einem Spalt eine größere Meßgenauigkeit. Diese letztere Methode, die sog. Nullpunktsmethode macht es nötig, daß zunächst der Nullpunkt des Apparates bestimmt wird. Zu diesem Zwecke werden durch Drehen des Nicols

bei leerem Apparat die beiden Vergleichsfelder auf gleiche Helligkeit eingestellt. Diese Möglichkeit besteht viermal. Jeder derartigen Nicolstellung entspricht ein genauer Winkelwert, der von dem in 360 Grad geteilten Meßkreis abgelesen werden kann. Abgesehen vom äußersten Rot und äußersten Violett ist es gleichgültig, bei welchen Wellenlängen diese Nullpunktsbestimmung ausgeführt wird. Die Ablesegenauigkeit des Teilkreises beträgt ½°. Eine größere Ablesegenauigkeit, die leicht durch Aufmontieren eines größeren Teilkreises zu erreichen wäre, hat keinen Sinn, da die Einstellung der beiden Vergleichsfelder auf gleiche Helligkeit sich auch unter den günstigsten Bedingungen nicht genauer vornehmen läßt. Die vier abgelesenen Winkelwerte zur Nullpunktsbestimmung seien beispielsweise 117°, 191°, 297°, 11°. Nunmehr stellt man in den einen Strahlengang, z. B. den linken, die Lösungsküvette und in den anderen diejenige mit Lösungsmittel. Zur Erreichung der gleichen Helligkeit sind wiederum vier Stellungen des Analysator-Nicols möglich, die ebenfalls durch die entsprechenden vier Winkelablesungen am Teilkreis bestimmt werden können. Die hierbei erhaltenen Werte seien 141°, 166,5°, 321,5°, 347°. Die gewünschte Wellenlänge, bei der die Messung ausgeführt werden soll, wird vorher mittels der Wellenlängentrommel auf 1 m_μ genau eingestellt. Aus den abgelesenen Winkeln bzw. aus deren Differenz läßt sich die Extinktion der untersuchten Lösung berechnen. Diese Berechnung erfolgt nach der für den König-Martens allgemein gültigen Formel:

$$E = \log \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha} = 2\ (\log \operatorname{tg} \alpha_0 - \log \operatorname{tg} \alpha);$$

α_0 bedeutet die Hälfte der Winkeldifferenz der bei der Nullpunktsbestimmung abgelesenen Winkel.

α bedeutet analog die Hälfte der Winkeldifferenz der bei der Messung der zu untersuchenden Lösung vor einem Spalt abgelesenen Winkel. Ist $\alpha_0 < \alpha$ so gilt die Beziehung

$$E = \log \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha}{\operatorname{tg}^2 \alpha_0} = 2\ (\log \operatorname{tg} \alpha - \log \operatorname{tg} \alpha_0);$$

Für die oben angeführten Beispiele ergibt sich also $2\alpha_0 = 74°$ und $\alpha_0 = 37°$ weiterhin $2\alpha = 25°\ 30'$ und $\alpha = 12°\ 45'$. Stimmen die beiden bei einer Messung bestimmten Winkeldifferenzen nicht überein, so werden sie gemittelt. Das angeführte Zahlenbeispiel ergibt also

$$E = 2 \cdot (9{,}8771 - 9{,}3546) = 1{,}0450.$$

Aus diesem Wert läßt sich nun nach der Lambert-Beer'schen Gleichung

$$E = \log \frac{J_0}{J} = \log\ (10^{kcd}) = k \cdot c \cdot d$$

ohne weiteres der Wert für

$$\log k = \log E - \log c - \log d$$

berechnen. Bei unserem Beispiel betrug die Konzentration wie üblich 0,0125 gr in 50 ccm, so daß log c = 0,7990 − 4; die Schichtdicke d der untersuchten Lösung war 0,4705 cm mithin log d = 0,6726 − 1. Hieraus berechnet sich also log k = 0.0171 − 0.4716 + 4 = 3.5475.

Genau auf dieselbe Weise lassen sich nun auch bei der Vertauschung der beiden Küvetten vor den beiden Eintrittsspalten wiederum 4 Winkel ermitteln, die für das angeführte Beispiel 86°, 222°, 265,5°, 42° betragen. Der hieraus berechnete Winkel $\alpha = 68° 10'$. Für E ergibt sich nach der Nullpunktsmethode 1,0402 und

$$\log k = 0{,}0171 - (0{,}4716 - 4) = 3{,}5455.$$

Für die Berechnungen, die nach der Vertauschmethode ausgeführt werden, gilt die Beziehung

$$E = \log \left(\frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2} \right) = \log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2$$

wobei α_1 und α_2 die halben Winkeldifferenzen der abgelesenen Winkel bedeuten, die sich bei der Messung der untersuchten Lösung vor den beiden Spalten ergeben. Hierbei gilt der größere Winkel als α_1, der kleinere als α_2. Für das oben angegebene Beispiel beträgt der Winkel $\alpha_1 = 68° 10'$ (Lösung vor dem rechten Spalt) und $\alpha_2 = 12° 45'$ (Lösung vor dem linken Spalt). E ergibt = 10,3972 − 9,3546 = 1,02426 und log k = 3,5465. Wie sich aus den beiden Werten für E, berechnet nach der Nullpunktsmethode und dem nach der Vertauschmethode ermittelten Wert für E ergibt, stellt letzterer das Mittel zwischen den beiden erstgenannten Werten dar. Die Vertauschmethode hat also vor der Nullpunktsmethode den Vorteil, daß bei der gleichen Anzahl der Ablesungen (in unserem Beispiel wurden je 8 Ablesungen gemacht), Mittelwerte erhalten werden, die selbstverständlich eine viel größere Genauigkeit besitzen. Bei Messungen nach der Nullpunktsmethode ist es unzulässig, den Winkel α_0 als dauernd konstant anzunehmen, da seine Größe sich mit der geringsten Verschiebung der Lichtquelle verändert.

Da nun die Meßgenauigkeit des Apparates nicht für sämtliche Extinktionen gleich ist, mußte von Anfang an der Bereich bestimmt werden, wo diese am größten ist. Dies konnte mit Hilfe der Formel für Nullpunktbestimmungen $E = 2 (\log \operatorname{tg} \alpha_0 - \log \operatorname{tg} \alpha)$ geschehen. Der Winkel α_0 wurde gleich 37°, wie er sich aus der Nullpunktbestimmung ergab, angenommen. Der Winkel α erhielt der Reihe nach sämtliche Werte von 0—90°. Dabei ist zu beachten, daß für $\alpha > 37°$ die beiden Winkel α_0 und α in der Formel vertauscht werden müssen. Nunmehr wurde von 5 zu 5° der Wert von C berechnet, der sich ergibt, wenn α um 30' höher angenommen wird. Aus der Differenz der beiden Werte für E, einmal berechnet für ganze Winkelwerte von α, das anderemal für Winkelwerte, die um ½° davon abweichen, läßt sich ohne weiteres

der prozentuale Fehler für E berechnen, der entsteht, wenn bei der Ablesung ein Fehler von ½° gemacht wird. Angenommen bei einer Messung wird der Winkel α gleich 15° gefunden; α_0 sei, wie oben angegeben, 37°. Daraus erhält man für E = 2 · (9,8771 − 9,4281) = 0,898. Wird nun bei der Ablesung des Winkels α ein Fehler von ½° gemacht, so ergibt E' = 2 · (log tg 37° − log tg 15° 30') − 0,8682. Die Differenz von E und E' ergibt 0,0298 und der prozentuale Fehler berechnet sich demgemäß zu 2,98:0,898 = 3.3 %. Die auf diese Weise berechneten prozentualen Fehler werden in Abb. 2 als Ordinaten und die dazu gehörigen Winkelwerte als Abszissen aufgetragen. Wie sich aus den beiden Kurven ersehen läßt, bedingt ein Ablesefehler von ½° bei der Messung vor dem einen Spalt im günstigsten Meßbereich von 7—21° einen Fehler von 3—4 %; vor dem anderen Spalt wird die größte Meßgenauigkeit für Winkelwerte zwischen 54 und 84° erhalten; hier betragen die Maximalfehler 2—3 %. Da nun für die ausschließlich nach der Vertauschmethode ausgeführten Messungen jeweils 8 Ablesungen gemacht wurden, wodurch im allgemeinen höchstens ein Ablesefehler von ¼° entsteht, kann die Meßgenauigkeit mit dem König-Martens, sofern die Messungen in den oben angeführten Winkelbereichen ausgeführt werden, zu ± 1 % angenommen werden. Um größere Meßfehler auszuschalten, muß darauf geachtet werden, daß die Messungen nur in den berechneten Winkelbereichen vorgenommen werden. Dies kann durch zweckmäßiges Variieren der zur Messung verwendeten Schichtdicken erreicht werden. Die zur Verfügung stehenden Küvetten hatten eine durchschnittliche Schichtdicke von ca. 0,4 cm. Größere Schichtdicken wurden nun einfach durch Zusammenlegen von 2 Küvetten erzielt, während zur Erreichung von geringeren Schichtdicken in die Küvetten genau ausgemessene Glasplatten verschiedener Dicke eingelegt wurden. Im letzteren Falle muß die Lösungsmittelküvette zur Kompensation der auftre-

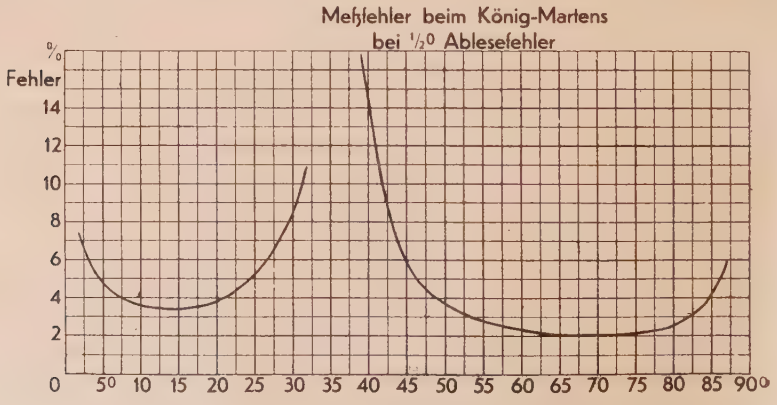


Abb. 2

tenden größeren Reflexionsverluste ebenfalls eine derartige Glasplatte enthalten.

Die gemessenen Lösungen wurden sämtlich im Dunkeln aufbewahrt. Lösungen, die bei erhöhter Temperatur angesetzt wurden, befanden sich in einem eigens für diese Messungen gebauten Thermostaten, der eine Genauigkeit von ± 0,01° hatte. Von sämtlichen untersuchten Lösungsmitteln wurden für die Gleichgewichtslösungen die Absorptionskurven gemessen. Dabei kam es nicht so sehr darauf an, daß die zur Messung verwendeten Lösungen tatsächlich genaue Gleichgewichtslösungen darstellten als vielmehr, daß diese Lösungen während der ganzen Dauer der Messung, die immerhin ungefähr eine Stunde in Anspruch nimmt, konstant bleiben. Die wirkliche Höhe der Kurven konnte in den meisten Fällen durch die kinetischen Messungen ermittelt werden.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei den kinetischen Messungen erfolgte, ebenso wie bei den Messungen mit dem Spektralkolorimeter von Fueß nach der Formel:

$$0.43 \cdot K = \frac{\log k_0 - \log (k_0 - k)}{t}$$

log k_0 bedeutet, wie im theoretischen Teil ausgeführt, die Kurvenhöhe der Gleichgewichtslösung; k den zur Zeit t festgestellten Extinktionskoeffizienten. Dabei ist es prinzipiell gleichgültig, bei welcher Wellenlänge die Kurvenhöhen festgestellt werden. Bei den vorliegenden Messungen wurde die Kurvenhöhe in den verschiedenen Lösungsmitteln bei der Wellenlänge bestimmt, bei der das I. Maximum der Kurve liegt. Die Lage des II. Maximums wurde aus den aufgenommenen Absorptionskurven entnommen.

Es war nicht immer möglich, den Zeitpunkt der Lösung dem Anfangspunkt der Reaktion gleichzusetzen. Bei schlecht lösenden Lösungsmitteln mußte oftmals, auch wenn die Messung bei Zimmertemperatur vorgenommen werden sollte, die raschere Lösung durch höhere Temperatur herbeigeführt werden. Um die für die kinetischen Berechnungen nötigen Zeiten zu erhalten, wurde der Anfangspunkt oftmals aus den ersten Messungen berechnet. Da K eine Konstante bedeutet, kann ohne weiteres

$$\frac{\log k_0 - \log (k_0 - k_1)}{t_1} = \frac{\log k_0 - \log (k_0 - k_2)}{t_2}$$

gesetzt werden. k_1 ist der gemessene Extinktionskoeffizient zur Zeit t_1; k_2 der zur Zeit t_2 gemessene. Bekannt ist außerdem noch der Wert für log k_0 und die Zeitdifferenz zwischen den beiden Messungen $a = t_1 - t_2$. Hieraus läßt sich nun, den ungestörten Verlauf der Reaktion vorausgesetzt, der wahre Anfangspunkt der Reaktion berechnen.

$$t_1 = \frac{\left(a (\log k_0 - \log (k_0 - k_1)\right)}{\log (k_0 - k_1) - \log (k_0 - k_2)}$$

Als Beispiel sei eine Berechnung angeführt die nötig war, um den Reaktionsverlauf bei einer Aethylalkoholllösung kinetisch berechnen zu können. Die Zeitdifferenz zwischen den beiden ersten Messungen betrug 14.75 h; log k_0 war für 18° 3.6530; zur Zeit t_1 wurde log k_1 = 3.0841 und zur Zeit t_2 log k_2 = 3.2023 gemessen. Nach obiger Formel ergibt sich demnach:

$$t_1 = \frac{14.75 \cdot (3.6530 - \log (4500 - 1214))}{\log (4500 - 1214) - \log (4500 - 1594)} = 37.71^{h}$$

Die gleiche Berechnung wurde mit den Werten für die erste und dritte und denen für die zweite und dritte Messung durchgeführt. t_1 ergab hiernach 36.47 und 34.65h. Der aus diesen Werten sich ergebende Mittelwert für t_1 = 36.2h wurde für die kinetischen Berechnungen verwendet.

E. Untersuchte Lösungsmittel.

Der Einfachheit halber seien im folgenden die ausgeführten Messungen nach den verwendeten Lösungsmitteln zusammengestellt, obwohl die Messungen nicht in dieser strengen Reihenfolge zur Durchführung gebracht werden konnten.

1. Benzol.

Als erstes Lösungsmittel wurde auch bei diesem Apparat wiederum Benzol verwendet. Wie auch bei allen anderen Lösungsmitteln wurde versucht, die Einstellung des Gleichgewichts zu verfolgen. Um eine evtl. Temperaturabhängigkeit festzustellen, wurden diese kinetischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Für Benzol wurden kinetische Messungen bei ca. 18°, 36.8° und 40.6° ausgeführt. Aus der ebenfalls aufgenommenen Absorptionskurve ergibt sich die Lage des I. Maximums bei λ = 527 $m\mu$. Die Höhe des I. Maximums wurde durch die kinetischen Messungen, die sämtlich bei λ = 528 $m\mu$ vorgenommen wurden ermittelt. Für 18° ergab sich log k bei λ = 528 zu 3.6200, für 26.8° zu 3.6335 und für 40.6° zu 3.6350. Für Benzol ergibt sich also eine Verschiebung der Gleichgewichtslage mit Erhöhung der Temperatur auf die Seite der roten Form. Die mit Hilfe dieser Messungen ermöglichte Berechnung der Aktivierungswärme befindet sich im theoretischen Teil dieser Arbeit.

2. Pyridin.

Die Schwierigkeiten, die sich bei den Messungen der Pyridinlösungen mit den früheren Apparaturen zeigten, konnten auch durch die Messungen mit dem König-Martens nicht beseitigt werden. Es gelang nicht, trotzdem eine große Zahl von Lösungen angesetzt

wurde, die Gleichgewichtseinstellung kinetisch zu verfolgen oder die Höhe der Kurve in der Gleichgewichtslage festzustellen. Für die Lösungen wurde sowohl von der Fa. Kahlbaum als auch von Merck bezogenes Pyridin reinst verwendet. Die gemessene Kurvenhöhe gab bei den verschiedenen Lösungen die verschiedensten Werte. Da sich bei allen Lösungen nach etlicher Zeit ein starkes Zurückgehen der Werte für log k ergab, muß angenommen werden, daß im Lösungsmittel enthaltene Spuren von Verunreinigungen die Zersetzung des Trichinolylmethans sehr stark beschleunigen. Als höchster Wert für log k wurde bei 36.9° 3.6611 gefunden. Doch auch dieser Wert gibt sicher noch nicht die richtige Kurvenhöhe wieder. Da schon die Gleichgewichtseinstellung in keinem Falle erreicht werden konnte, wurde von der Bestimmung einer evtl. Temperaturabhängigkeit abgesehen. Im allgemeinen zeigen die bei höherer Temperatur angesetzten Lösungen auch höhere Werte für log k. Vielleicht besteht also auch bei Pyridin eine Verschiebung der Gleichgewichtslage auf die Seite der roten Form mit Erhöhung der Temperatur. Aus der aufgenommenen Absorptionskurve konnte die Lage des I. Maximums bei $\lambda = 528$ mμ bestimmt werden. Für die Kurvenhöhe wurde bei $\lambda = 528$ der als Höchstwert für log k gefundene Wert angenommen.

3. Chinolin.

Auch bei diesem Lösungsmittel waren trotz wiederholter Reinigung keine kinetischen Messungen durchzuführen. Es ergaben sich ganz analog wie bei Pyridin Zersetzungen, die die Höhe der Absorptionskurven in der Gleichgewichtslage nicht feststellen ließen. Das I. Maximum liegt bei $\lambda = 530$ mμ. Für die Absorptionskurve wurde bei $\lambda = 530$ mμ der Wert 3.7000 angenommen.

4. Schwefelkohlenstoff.

Die mit diesem Lösungsmittel durchgeführten kinetischen Messungen ergaben gute Werte für die Geschwindigkeitskonstanten. Wie jedoch bereits im theoretischen Teil bemerkt, stimmen die erhaltenen Konstanten für die verschiedenen Messungen, obwohl dieselben unter genau den gleichen Bedingungen (Konzentration, Temperatur und Lösungsmittel) durchgeführt wurden, nicht überein. Die Geschwindigkeitskonstante ergab für die eine Messung in mittel $1.29 \cdot 10^{-2}$; für die andere $3.41 \cdot 10^{-2}$. Bereits aus diesen Werten läßt sich ersehen, welch große Rolle die geringsten Spuren von Verunreinigungen spielen. Denn da beide Messungen vollkommen gleichartig ausgeführt wurden, kann der Unterschied der beiden Werte nur so erklärt werden, daß Spuren von Verunreinigungen, und um solche kann es sich bei den getroffenen Vorsichtsmaßregeln nur handeln, große katalytische Beschleunigungen hervorrufen. Die

aufgenommene Absorptionskurve zeigt das I. Maximum bei $\lambda = 537\ m\mu$. Wie immer, wurden auch hier die kinetischen Messungen bei dieser Wellenlänge ausgeführt. Aus diesen ergab sich für die Höhe der Absorptionskurven bei 18° log k = 4,0530.

5. Methylalkohol.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, war es für dieses Lösungsmittel wiederum nicht möglich, brauchbare kinetische Messungen durchzuführen oder die Höhe der Absorptionskurve für die Gleichgewichtslösung zu bestimmen. Einwandfrei konnte jedoch eine Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage festgestellt werden. Die Lösungen wurden während der Versuche einem Temperaturwechsel unterworfen. Dabei zeigte sich, daß Lösungen, die bereits weitgehend in Zersetzung begriffen waren, bei einer Temperaturabnahme sofort wieder ein Ansteigen des Wertes für log k ergaben. Bei Temperaturerhöhung wurden die durch die Zersetzung abnehmenden Werte für log k auch weiterhin erniedrigt. Daraus geht also hervor, daß die Gleichgewichtslage zwischen weißer und roter Form bei Temperaturerniedrigung auf die Seite der roten Form verschoben wird. Eine Temperaturabhängigkeit in diesem Sinne wurde bei sämtlichen untersuchten Alkoholen festgestellt. Wie bereits früher angegeben, ist die Temperaturabhängigkeit bei den Benzollösungen gerade umgekehrt. Die Lage des I. Maximums ergab sich bei $\lambda = 516\ m\mu$. Für die Höhe der Absorptionskurve mußte wiederum ein Wert angenommen werden und zwar wurde bei $\lambda = 516$ für log k = 3.5200 gesetzt.

6. Aethylalkohol.

Die Einstellung der Gleichgewichtslage bei diesem Lösungsmittel konnte durch die kinetischen Messungen sehr gut verfolgt werden. In noch größerem Maße wie bei Schwefelkohlenstoff zeigte sich hier eine Verschiedenheit der Geschwindigkeitskonstanten, für die bei 18° die Werte $3.63 \cdot 10^{-3}$ und $3{,}61 \cdot 10^{-2}$ erhalten wurden. Allerdings wurde hier das verwendete Lösungsmittel für die beiden Messungen nicht aus derselben Flasche genommen; die Reinigung wurde aber für beide Proben so ausgeführt, daß vollkommene Gleichheit in allen Eigenschaften hätte erwartet werden müssen. Da dies bei den Geschwindigkeitskonstanten nicht zutrifft, bleibt nur wiederum der Schluß übrig, daß geringste Verunreinigungen starke katalytische Beschleunigung des Reaktionsverlaufes bewirken. Die mit gleichem Lösungsmittel ausgeführten Messungen bei 40,5° ergeben für die Geschwindigkeitskonstanten die Werte $1{,}80 \cdot 10^{-1}$ und $2.02 \cdot 10^{-1}$. Die aus den kinetischen Messungen sich ergebende Höhe der Absorptionskurve ergab für $\lambda = 518\ m\mu$ bei 18° = 3.6570 und 3.6530 und bei 40.5° = 3,5900 und 3.5950. Zur Prü-

fung der sich hieraus ergebenden Temperaturabhängigkeit wurden noch einige Lösungen angesetzt, deren Einstellungsgeschwindigkeit nicht kinetisch verfolgt wurde. Bei diesen Versuchen sollte lediglich gezeigt werden, daß, genau wie bei Methylalkohol ein Temperaturwechsel einen sofort bemerkbaren Wechsel der Gleichgewichtslage und damit der Höhe der Absorptionskurve bedingt, auch wenn die zur Messung verwendete Lösung evtl. bereits in Zersetzung begriffen war. Die aufgenommene Absorptionskurve ergibt das I. Maximum bei $\lambda = 518$ mμ; es zeigt sich also gegenüber der Lage in Methylalkohol eine Verschiebung von 2 mμ nach Rot.

7. Propylalkohol.

Trotz mehrmaliger Reinigung dieses Lösungsmittels war es nicht möglich, die auftretende Zersetzung der Lösungen so weit zu verhindern, daß die Höhe der Absorptionskurve festgestellt werden konnte. Die Versuche, kinetische Messungen durchzuführen, waren deshalb von Anfang an aussichtslos. Wenn auch die wirkliche Höhe der Absorptionskurve nicht erreicht werden konnte, so lassen die gemessenen Werte bei den verschiedenen Temperaturen doch ohne Zweifel erkennen, daß diese beträchtlich höher ist als bei Aethylalkohol. Bezüglich der Werte für log k ergibt sich also eine steigende Reihe von Methyl- über Aethyl- zu Propylalkohol. Diese Reihe wird durch die bei Amylalkohol durchgeführten Messungen noch vergrößert. In genau derselben Weise wie für Methyl- und Aethylalkohol konnte auch für dieses Lösungsmittel eine in der Größenordnung ungefähr gleichgroße Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage festgestellt werden. Wie aus der aufgenommenen Absorptionskurve zu entnehmen ist, befindet sich das I. Maximum bei $\lambda = 519{,}5$. Auch hier zeigt sich wiederum eine in der Richtung Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol auftretende Verschiebung der Absorptionsbanden, die mit Amylalkohol ebenfalls fortgesetzt wird. Der für die Wiedergabe der Absorptionskurve angenommene Wert für 20° bei $\lambda = 519{,}5$ mμ von log k = 3,7200 dürfte der Wirklichkeit ziemlich nahe kommen.

8. Amylalkohol.

Mit diesem zuletzt verwendeten Lösungsmittel wurden noch einige gut stimmende kinetische Messungen erzielt. Die für die Geschwindigkeitskonstanten gefundenen Werte betragen bei ca. 20° 4,6 und $8.27 \cdot 10^{-2}$, bei 40,6° 3,21 und $2.15 \cdot 10^{-1}$. Auch hier treten wieder Verschiedenheiten auf, die außerhalb der mit der Apparatur erzielten Meßgenauigkeit liegen. Da die für diese Messungen nötige Reinheit des Lösungsmittels, die offenbar von wesentlichem Einfluß ist, auch bei sorgfältigster Reinigung nicht vollkommen in immer gleichem Grade erzielt werden kann, ist es auch unmöglich,

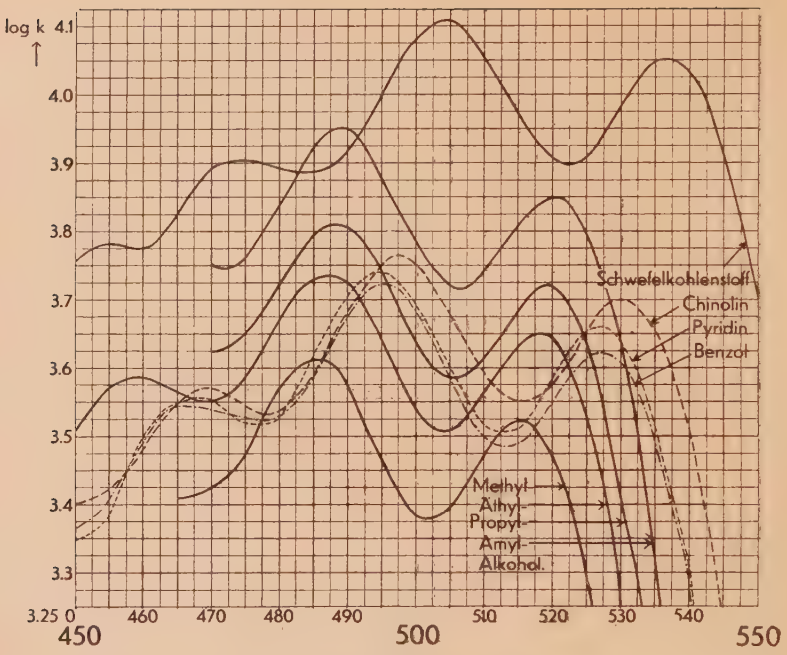


Abb. 3

Absorptionskurven der Gleichgewichtslösungen bei ca. 20°.

Abb. 3

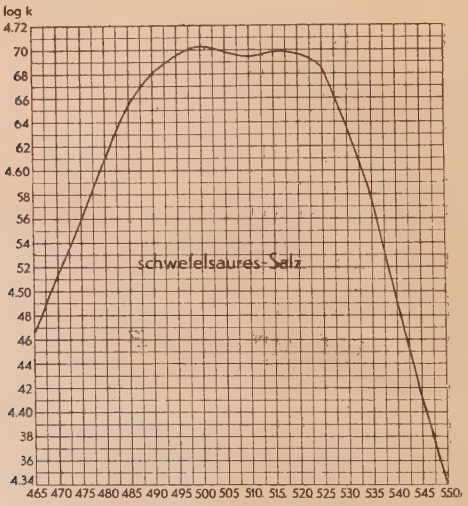


Abb. 4

wegen der dadurch bedingten Schwankungen der Werte für die Gleichgewichtskonstanten irgendeinen Zusammenhang zwischen diesen und den verwendeten Lösungsmitteln zu finden. Die Höhe der Absorptionskurve liegt wie zu erwarten war über der der übrigen gemessenen Alkohole. Sie beträgt für ca. 20° bei $\lambda = 521$ mμ 3,8480 und für 40,6° bei derselben Wellenlänge 3,7900. Die Temperaturabhängigkeit ist also auch hier in gleichem Sinn wie bei den übrigen Alkoholen vorhanden. Die Absorptionskurve zeigt eine weitere Verschiebung des I. Maximums nach Rot und zwar bis $\lambda = 521$ mμ.

F. Herstellung der roten Form.

Von größter Wichtigkeit für die Einschießversuche ist die Herstellung einer reinen, möglichst 100%igen roten Form. Im allgemeinen kann die rote Form folgende unerwünschte Beimengungen enthalten, die, wenn sie nicht bemerkt oder nicht berücksichtigt werden, die Genauigkeit der Messungen ganz beträchtlich beeinflussen können.

I. Schwefelsaures Salz.
II. Carbinol.
III. Weiße Form.

Zu I:

Ein Gehalt an schwefelsaurem Salz zeigt sich dadurch, daß Proben der betreffenden roten Form in reinen Lösungsmitteln wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, sich nicht vollkommen lösen. Es bleibt ein weißer Rückstand, der auch durch Erhitzen nicht zur Lösung zu bringen ist. Gehalt an schwefelsaurem Salz täuscht bei den Einschießversuchen einen zu niedrigen Prozentgehalt der roten Form vor. Wegen des unlöslichen Rückstandes ist eine derartige Form zu Einschießversuchen nicht verwendbar.

Zu II.:

Carbinol kann bei der weiter unten beschriebenen Darstellung der roten Form durch Oxydation entstehen. Diese Beimengung kann einwandfrei durch folgende Messungen festgestellt werden:

1. Mit dem Kolorimeter von Zeiß.

Man wägt je 0,0125 g weiße und rote Form Trichinolylmethan in 25 ccm Kolben ein, versetzt mit 10 ccm absolutem (optisch reinem) Alkohol und gibt in jeden Kolben mit der Pipette 15 ccm einer ca. 1/n Schwefelsäure. Nachdem die Lösung umgeschüttelt wurde, füllt man mit absolutem Alkohol bis zur Marke auf. Die tiefrot gefärbten Lösungen werden nach Vorschalten eines starken Kupferoxydammoniakfilters gegeneinander kolorimetriert. Da die weiße

Form nach ihrer Herstellungsart kein Carbinol enthalten kann, wird eine derartige Beimengung in der roten Form durch größere Schichtdicke angezeigt. Bei geeigneter Konzentration des Filters kann eine Beimengung von 1 % Carbinol in der roten Form noch festgestellt werden. Die Methode hat den Nachteil, daß bei zeitlich weiter auseinanderliegenden Messungen jedesmal auch eine Vergleichslösung der weißen Form hergestellt werden muß, da bei längerem Aufbewahren der Lösung Zersetzung eintreten kann. Der verwendete Alkohol muß nicht unbedingt wasserfrei sein, ebenso ist es nicht nötig, eine in ihrer Stärke genau bestimmte Schwefelsäure zu verwenden; es ist lediglich darauf zu achten, daß für beide Lösungen dieselben Lösungsmittel verwendet werden.

2. Mit dem Spektrophotometer nach König-Martens-Grünbaum.

Für diesen Apparat würde die oben angegebene Konzentration zu geringe Schichtdecken bedingen, so daß die Meßgenauigkeit darunter leiden würde. Es wurden deshalb nur je 0,005 g weiße oder rote Form eingewogen, mit 150 ccm ca. 1/n Schwefelsäure versetzt und mit absolutem Alkohol auf 250 ccm aufgefüllt. Die zur Messung verwendete Schichtdicke betrug 0,4695 cm. Gemessen wurde bei $\lambda = 530$. Für die 100%ige Trichinolylmethanlösung ergab sich $E = 1{,}0883$ und $k = 4603$. Die Meßgenauigkeit beträgt auch hier 1 %. Der Vorteil dieser Methode beruht darin, daß, die gleichen Lösungsmittel vorausgesetzt, nur einmal eine weiße Form eingewogen werden braucht, da die einmal ausgemessene Absorptionskurve Absolutwerte gibt. Jede an Trichinolylmethan 100%ige rote Form muß unter denselben Bedingungen dieselbe Höhe der Kurve ergeben.

Die Beimengungen an Carbinol wurden von 0 — 5 % gefunden.

Zu III.:

Eine Methode zur Feststellung eines eventuellen Gehaltes an weißer Form in der roten Form konnte nicht gefunden werden. Die unten beschriebene Darstellungsweise der roten Form ermöglicht es nicht, die Bildung der weißen Form unter allen Umständen auszuschließen. Es blieb lediglich der Weg, eine große Anzahl von roten Formen darzustellen und deren relativen Gehalt an roter Form mittels des auf Seite 30 beschriebenen „Einschießverfahrens" mit Hilfe der Benzolgleichgewichtslösungen festzustellen. Eine Untersuchung im Mikroskop zeigt nichts. Die bei diesen Einschießversuchen zur Erreichung der Gleichgewichtslage nötige Menge an roter Form schwankt bei den einzelnen dargestellten roten Formen ziemlich erheblich. Es wurde nun vorläufig diejenige rote Form, von der zur Gleichgewichtslösung am wenigsten gebraucht wurde, als 100%ig angenommen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß es auf die eine oder andere Weise noch gelingt, eine rote Form zu erhalten, die sich als noch höherprozentig herausstellt.

In diesem Falle müßten dann die bisher erhaltenen Relativwerte nur auf den neu sich ergebenden Wert umgerechnet werden. Selbstverständlich ist, daß die zu diesen Proben verwendeten roten Formen kein schwefelsaures Salz und kein Carbinol enthalten dürfen, was ja leicht durch die oben beschriebenen Untersuchungsmethoden festgestellt werden kann. Die Versuche zur Feststellung der höchstprozentigen roten Form wurden im Kolorimeter von Zeiß ausgeführt.

Darstellung der roten Form des Trichinolylmethans.

Kleine Mengen (ca. 0,5 g) der reinen weißen Form des Trichinolylmethans werden in wenig Benzol auf dem Wasserbad eben zur Lösung gebracht. Die Lösung wird im Scheidetrichter, aus dem vorher die Luft durch CO_2 verdrängt wurde, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und umgeschüttelt, so daß die obere Schicht des Benzols nur mehr schwach gelbrot gefärbt ist. Die Benzolschicht wirkt als Schutzschicht gegen Oxydation. Man läßt jeweils 8—10 ccm der unteren wäßrigen violettroten Schicht in ein Reagensglas, überschichtet mit einigen Tropfen peroxydfreiem (absolutem, über Natrium getrocknetem) Aether, schüttelt etwas durch und versetzt tropfenweise unter ständigem Schütteln mit Ammoniak. Das Trichinolylmethan fällt dann in roten Kristallen aus dem Aether, doch muß die Athermenge so bemessen sein, daß nicht ein langsames Auskristallisieren möglich ist, sondern die Kristalle direkt herausgedrückt werden. Nimmt man zuviel Aether, so kommt der größte Teil des Trichinolylmethans als Gemisch der roten und weißen Form heraus. Bei zu wenig Aether fällt das Trichinolylmethan in roten etwas verharzten Kristallen aus, welche wegen ihrer schlechten Löslichkeit bei den Untersuchungen unbrauchbar sind. Die Kristalle müssen möglichst rasch abgesaugt werden, so daß das noch im Aether gelöste Trichinolylmethan keine Möglichkeit hat, langsam auszukristallisieren, da es sonst in weißen Nadeln auskristallisiert. Die einzelnen Kristallisationen werden im Chlorcalium-Exsikkator, der etwas Aetzkali enthält, getrocknet.

Zum Schlusse meiner Arbeit ist es mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Scheibe, für die Anregung zur vorliegenden Arbeit, sowie für die jederzeit gewährte liebenswürdige Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Tabelle 1 und 2

Versuche nach Preston-Jones mit Jodmethyl (c_a) und Dimethylanilin (c_b) in absolutem Alkohol bei 25°. Nach t Stunden Versuchsdauer wurde in einem Teil der Lösung das gebildete quaternäre Ammoniumjodid als AgJ gefällt und gewogen. Die hieraus berechnete Konzentration des gebildeten quaternären Ammoniumjodids = c_x, K = Geschwindigkeitskonstante. Berechnet nach der Formel für bimolekulare Reaktionen.

$$K = \frac{1}{(c_a - c_b) \cdot t} \cdot \ln \frac{(c_a - c_x) \cdot c_b}{(c_a - c_x) \cdot c_a}$$

1

t	AgJ (g)	c_x	K
16.67	0.0784	0.0077	$8.38 \cdot 10^{-2}$
24.17	0.1121	0.0117	8.77
26.25	0.1165	0.0122	8.43

Einwage: Jodmethyl: 7.9730 g
c_a: 0.1123
Dimethylanilin: 6.0287 g
c_b: 0.0996
Gelöst in je 250 ccm abs. Alkohol.

2

t	AgJ (g)	c_x	K
3.33	0.0274	0.0047	$8.09 \cdot 10^{-2}$
6.67	0.0533	0.0092	8.08
25.33	0.1638	0.0282	7.74
32.08	0.1983	0.0342	7.86
54.08	0.2845	0.0491	7.90

Einwage: Jodmethyl: 4.0060 g
c_a: 0.1411
Dimethylanilin: 2.9624 g
c_b: 0.1223 g
Gelöst in je 100 ccm abs. Alkohol.

Tabelle 3

Zusammenstellung der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten.

Lösungsmittel	Temperatur	$0.43 \cdot K$
Benzol	ca. 18°	$9.5 \cdot 10^{-3}$
„	ca. 18°	$10.1 \cdot 10^{-3}$
„	36.8°	$2.3 \cdot 10^{-2}$
„	40.6°	$3.8 \cdot 10^{-2}$
Schwefelkohlenstoff	ca. 18°	$1.29 \cdot 10^{-2}$
„	ca. 18°	$3.41 \cdot 10^{-2}$
Aethylalkohol	ca. 18°	$3.63 \cdot 10^{-3}$
„	ca. 18°	$3.61 \cdot 10^{-2}$
„	40.5°	$1.80 \cdot 10^{-1}$
„	40.5°	$2.02 \cdot 10^{-1}$
Amylalkohol	ca. 20°	ca. $4.6 \cdot 10^{-2}$
„	ca. 20°	$8.27 \cdot 10^{-2}$
„	40.6°	$3.21 \cdot 10^{-1}$
„	40.6°	$2.15 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 4

Den Absorptionskurven entnommene Zahlen.

Lösungsmittel	λ Lage des			bei 20° log k Höhe des		
	I. Max.	Minim.	II. Max.	I. Max.	Minim.	II. Max.
Benzol	527	513	495.5	3.620	3.485	3.725
Schwefelkohlenstoff	537	522.5	505	4.055	3.895	4.115
Pyridin	527.5	513	495	(3.665	3.505	3.735)*
Chinolin	530	516	498	(3.700	3.550	3.765)*
Methylalkohol	516	502	486	(3.520	3.375	3.615)*
Aethylalkohol	518	504	487	3.650	3.505	3.740
Propylalkohol	519.5	505.5	488	(3.720	3.585	3.815)*
Amylalkohol	521	506	488	3.850	3.715	3.955
Schwefels. Salz	520	510	500	—	—	—

*) Die eingeklammerten Werte konnten nicht genau gemessen werden.

Tabelle 5

Extinktionskoeffizienten einer roten Form in verschiedenen Lösungsmitteln.

1. Lösungsmittel	2. weiße Form	3. rote Form	4. % rote Form	5. λ	6. k	7. k für 100% rot
Benzol	0.00800	0.00450	36	528	4 483	12 450
„	0.00833	0.00417	33.36	„	4 156	12 450
Aethylalkohol	0.00800	0.00450	36	518	4 664	12 950
„	0.00814	0.00436	34.88	„	4 453	12 790
Propylalkohol	0.00788	0.00462	36.96	520	4 808	13 000
Schwefelkohlenstoff	0.00450	0.00800	64	537	9 061	14 150
„ „	0.00261	0.00989	79.1	„	10 772	13 620
„ „	0.0020	0.0105	84	„	11 320	13 470

Tabelle 6

Temperaturabhängigkeit einiger Gleichgewichtslösungen.

Lösungsmittel	Temperatur	gemessen bei λ	log k	k
Benzol	18°	528	3.6200	4 170
„	36.8°	528	3.6335	4 300
„	40.5°	528	3.6350	4 315
Aethylalkohol	18°	518	3.6530	4 498
„ „	18°	518	3.6570	4 540
„ „	40.5°	518	3.5900	3 890
„ „	40.5°	518	3.5950	3 935
Amylalkohol	20°	521	3.8450	7 000
„	40.5°	521	3.7900	6 165

Tabelle 7

Tabelle 7a

t (Std.)	d	log k	0,43 · K
16	1.8	2.945	$6.44 \cdot 10^{-3}$
21	1.39	3.058	6.61
40	0.85	3.271	6.45
46	0.78	3.309	6.33
63	0.67	3.368	5.79
70	0.64	3.395	5.61
90	0.56	3.453	5.49
162	0.444	3.554	5.20

Temp. ca. 20°.

Tabelle 7b

t	d	log k	0,43 · K
8.5	1.42	3.049	$1.59 \cdot 10^{-2}$
24.5	0.64	3.395	1.60
31.5	0.60	3.423	1.39
52	0.45	3.548	1.58
124	0.408	3.59	0.96

Temp. ca. 20°.

Tapelle 7c

t	d	log k	0.43 · K
4.5	2.31	2.837	0.0173
7	1.83	2.939	0.0144
21.5	0.89	3.252	0.0113
28.5	0.77	3.315	0.0104
29	0.65	3.388	0.0132
49	0.465	3.534	0.0152
52.5	0.463	3.536	0.0143
145	0.441	3.556	0.0059

Temp. 32°.

Tabelle 8

Benzol

Temperatur ca. 18°. Gemessen bei $\lambda = 528$.
$\log k_0 = 3.6200$. $k_0 = 4\,170$.
$c = 0{,}0125$ g in 50 ccm.

t	E	d	log k	k	0,43 · k
4.25	0.288	0.945	2.6852	484	$12.5 \cdot 10^{-3}$
19.75	0.882	0.945	3.1712	1 483	9.6
21.5	0.4618	0.4735	3.1902	1 550	9.4
24.25	0.515	0.4735	3.2375	1 728	9.6
27.25	0.563	0.4735	3.2764	1 890	9.6
29.0	0.5824	0.4735	3.2913	1 956	9.5
43.3	0.7572	0.4735	3.4049	2 540	9.4
76.75	1.0075	0.4735	3.5289	3 380	9,4
118.0	1.2032	0.4735	3.6060	4 037	(12.7)
166.5	1.2382	0.4735	3.6185	4 155	—
∞			3.6200	4 170	—

Tabelle 9

Benzol

Temperatur 40.58.
$\log k_0 = 3.6350$, $k_0 = 4315$. Gemessen bei $\lambda = 528$.
$c = 0.0125$ g in 50 ccm.

t	E	d	log k	k	0,43 · K
2.75	0.2728	0.4675	2.9670	927	$3.81 \cdot 10^{-2}$
4.25	0.4098	0.4675	3.1438	1393	3.98
6.25	0.5545	0.4675	3.2751	1884	3.98
9.50	0.7312	0.4675	3.3952	2484	3.92
10.50	0.7917	0.4675	3.4298	2690	4.03
12.50	0.8801	0.4675	3.4757	2990	4.10
24.00	1.1188	0.4675	3.5800	3802	3.85
31.5	1.1759	0.4675	3.6016	3996	3.59
51.00	1.2419	0.4675	3.6253	4220	3.25
58.5	1.2706	0.4675	3.6352	4317	—
70.5	1.2678	0.4675	3.6343	4308	—

Der Anfangspunkt wurde aus den ersten Messungen berech

Tabelle 10

Benzol

Temperatur ca. 18°.

$\log k_0 = 3.6200$, $k_0 = 4170$. Gemessen bei $\lambda = 528$.

$c = 0.0125$ g in 50 ccm.

t	E	d	log k	k	$0.43 \cdot K$
24.25	0.5838	0.4735	3.2920	1 959	$11.2 \cdot 10^{-3}$
42.75	0.8075	0.4735	3.4328	2 709	10.6
91	1.0755	0.4735	3.5573	3 608	9.64
116	1.1712	0.4735	3.5943	3 929	10.7
145	1.1797	0.4735	3.5975	3 958	8.92
163	1.2126	0.4735	3.6094	4 068	9.88
187	1.2126	0.4935	3.6094	4 068	—
307	1.2328	0.4735	3.6166	4 136	(6.8)
378	1.1895	0.4735	3.6011	3 991	—
500	1.1735	0.4735	3.5952	3 937	—
695	1.0661	0.4735	3.5586	3 619	—

Tabelle 11

Benzol

Teperatur 36.8°. Gemessen bei $\lambda = 528$.

$\log k_0 = 3.6335$, $k_0 = 4300$.

$c = 0.0125$ g in 50 ccm.

t	E	d	log k	k	$0{,}43 \cdot K$
3.58	0.4010	0.945	2.8287	674	$2.07 \cdot 10^{-2}$
4.0	0.2508	0.4735	2.9250	841	2.39
6.58	0.3716	0.4735	3.0957	1247	2.26
8.0	0.4412	0.4735	3.1703	1480	2.29
9.67	0.5040	0.4735	3.2281	1691	2.24
23.25	0.9342	0.4735	3.4961	3134	2.43
32.25	1.1057	0.4735	3.5680	3699	2.64
56.33	1.2188	0.4735	3.6116	4089	2.32
73.5	1.2533	0.4745	3.6236	4204	2.24
122	1.2585	0.4735	3.6255	4222	(1.43
123	0.7148	0.2663	3.6297	4263	1.68)

Der Anfangspunkt wurde aus den ersten Messungen berechnet.

Lebenslauf

Ich, Georg Kilian, wurde am 9. Dezember 1903 als Sohn des Kaufmanns Karl Kilian und seiner Ehefrau, geb. Härtfelder, in Fürth in Bayern geboren. Ich bin evangelischer Konfession und besitze die bayerische Staatsangehörigkeit. Von 1910 bis 1913 besuchte ich die Volksschule in Fürth und trat mit Beginn des Schuljahres 1913/14 in die Realschule Fürth über, die ich nach bestandener Schlußprüfung am 15. Juli 1919 verließ. Mit Beginn des Schuljahres 1919/20 trat ich in die Kreisoberrealschule Nürnberg über. Nach Eröffnung der Oberrealschule Fürth im Jahre 1920 kehrte ich wieder an diese Anstalt zurück, an der ich im Frühjahr 1922 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester 1922 begann ich an der Universität Erlangen das Chemiestudium. Das I. Verbandsexamen bestand ich am 18. Mai 1925, das II. am 9. März 1927. Die vorliegende Arbeit wurde zu Beginn des Sommersemesters 1927 bei Herrn Professor Dr. Scheibe am Institut für angewandte Chemie begonnen und während des Wintersemesters 1928/29 abgeschlossen.

wurde zu [illegible]
Dr. Scheibe am Insti[illegible]
ährend des Wintersemesters 1928/29 [illegible]